

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ „ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА”

Кваліфікаційна праця
на правах рукопису

СТАРЧЕВСЬКИЙ РОМАН ОЛЕГОВИЧ

УДК 66.094.942

ДИСЕРТАЦІЯ

**ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЯ ТРИГЛЦЕРИДІВ У ПРИСУТНОСТІ
ГЕТЕРОГЕННИХ КАТАЛІЗАТОРІВ**

161 – Хімічні технології та інженерія

16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

/Старчевський Р.О./

Науковий керівник

Мельник Степан Романович, д.т.н., професор

Львів – 2021

АНОТАЦІЯ

Старчевський Р.О. Трансестерифікація тригліцеридів у присутності гетерогенних каталізаторів. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (05.17.04 «Технологія продуктів органічного синтезу»). – Національний університет “Львівська політехніка”, Міністерство освіти і науки України, Львів, 2021.

Дисертаційна робота присвячена розробці основ технології трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій етанолом та бутан-1-олом у присутності оксидів металів як ефективних каталізаторів, що забезпечують високі технологічні показники процесу, характеризуються простотою відділення з реакційної суміші та можливістю багаторазового використання у реакції трансестерифікації без їх регенерації.

Проведено аналіз науково-технічної літератури, що стосується отримання естерів жирних кислот реакцією трансестерифікації жировмісної сировини рослинного походження нижчими аліфатичними спиртами. Проаналізовано існуючі дослідження в області гомогенного та гетерогенного каталізу реакції трансестерифікації. Встановлено основні недоліки гомогенного каталізу, такі як низька екологічність процесу, проблематичність відділення каталізаторів з продуктів реакції, висока частка витрат на очищення готового продукту і гліцерину в загальній собівартості продукту, а також утворення великої кількості стічних вод. Проте, не зважаючи на це, більшість промислових процесів отримання біодизелю орієнтовані в основному саме на гомогенно-каталітичну трансестерифікацію рослинних олій. Описані в науковій і патентній літературі гетерогенні каталізатори характеризуються відносно низькою активністю, недовгим часом служби, «жорсткими» умовами проведення процесу та високим надлишком спиртової сировини. Тому на основі огляду літературних джерел

визначено основну мету і завдання дисертаційних досліджень та запропоновано ідеї для їх досягнення.

Наведено фізико-хімічні характеристики об'єктів досліджень, методики виконання експериментів у стаціонарних та нестаціонарних умовах, а також методики визначення кислотного числа і питомої електропровідності реакційної суміші та хроматографічного визначення вмісту спирту в продуктах реакції.

Встановлено, що застосування порошкоподібних оксидів металів, як недорогих та ефективних гетерогенних каталізаторів процесу трансестерифікації дозволяє досягнути високих показників конверсії тригліцеридів при проведенні процесу в доволі «м'яких» умовах. За досягнутою конверсією тригліцеридів запропоновано ряди активності оксидів різних металів як каталізаторів трансестерифікації рослинних олій етанолом і бутан-1-олом. Виявлено, вищу активність в даному процесі оксидів металів порівняно з гідроксидами відповідних металів як каталізаторів. Встановлено оптимальні умови реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом та бутан-1-олом, зокрема визначено, що оптимальний вміст оксидів цинку та феруму (II) в реакційній суміші становить 0,25 мас. % при мольному співвідношенні етанол : тригліцериди – (4,1–5,7) : 1 та бутан-1-ол : тригліцериди – (15–20) : 1, що забезпечує конверсію 97,8 – 99,1 %, та 94,0 – 100 %, відповідно, у перерахунку на тригліцерид.

Досліджено вплив різних факторів на конверсію тригліцеридів рослинних олій у реакції їх трансестерифікації нижчими аліфатичними спиртами. Встановлено, що застосування етилового спирту з вмістом води до 5 мас. % практично не впливає на величину конверсії тригліцеридів соняшникової олії в реакції їх трансестерифікації. При вмісті води в етанолі 10 мас. % досягнуто 94,8 % конверсії тригліцеридів за 150 хв реакції, що всього на 4,3 % менше, ніж у випадку використання безводного спирту. Це свідчить про можливість застосування в процесі трансестерифікації

соняшникової олії етилового спирту, що містить у своєму складі невелику частку води, уникаючи при цьому енергозатратної стадії його осушення.

Показано можливість використання відпрацьованої соняшникової олії для одержання бутилових естерів жирних кислот, трансестерифікацією олії в присутності бутан-1-олу та оксидів цинку та нікелю (II) як каталізаторів процесу. Застосування в даному процесі відпрацьованої олії зумовлює зниження конверсії тригліцеридів лише приблизно на 2–3 %, порівняно з використанням рафінованої олії.

Досліджено можливість повторного застосування оксидів цинку та нікелю (II) для трансестерифікації тригліцеридів відпрацьованої соняшникової олії в присутності бутан-1-олу. Середнє відхилення показників конверсії ТГ не перевищувало 1,3 % після п'яти повторних використань оксидів цих металів, також практично не змінювалася і початкова швидкість реакції трансестерифікації. Встановлено придатність оксидів даних металів для використання їх при переробці відпрацьованої соняшникової олії шляхом трансестерифікації останньої бутан-1-олом з отриманням цінних продуктів – бутилових естерів ненасичених жирних кислот.

Встановлено, що оксиди металів окрім трансестерифікації каталізують також побічну реакцію естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом. Досліджено кінетичні закономірності даного процесу в стаціонарних умовах у присутності гетерогенних каталізаторів – оксидів цинку та нікелю (II). Розраховано основні кінетичні показники реакції естерифікації, серед них: ефективні константи швидкості, енергію активації та передекспоненційний множник. Дані показники застосовано для розрахунку конверсії олеїнової кислоти в реакції її естерифікації бутан-1-олом, проведеної в нестационарних умовах. Показано, що наведена кінетична модель адекватно описує естерифікацію олеїнової кислоти бутан-1-олом, та може бути використана для опису процесу трансестерифікації рослинних олій бутан-1-олом в присутності оксидів металів, де ця реакція є побічною.

В процесі експериментальних досліджень виявлено, що оксиди цинку та купруму (II) вступають у реакцію з олеїною кислотою з утворенням олеатів відповідних металів, що обмежує їх використання як каталізаторів трансестерифікації рослинних олій з високим вмістом вільних жирних кислот.

Досліджено залежність показників реакції трансестерифікації від дії ультразвукового випромінювання на реакційної суміші в присутності оксидів різних металів. Показано різний вплив ультразвукових коливань на конверсію тригліцеридів та початкову швидкість реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом і бутан-1-олом залежно від виду гетерогенного каталізатора – оксиду металу. В присутності більшості оксидів металів ультразвукові коливання зумовлюють незначне зниження конверсії тригліцеридів та початкової швидкості реакції. Але за умови каталізу реакції оксидом феруму (II) та постійній дії ультразвуку при 10-кратному мольному надлишку бутан-1-олу за 150 хв реакції досягнуто на 9,6 % більшої конверсії тригліцеридів, порівняно з реакцією, проведеною в звичайних умовах.

На основі результатів, отриманих в ході експериментальних досліджень розроблено альтернативні існуючим технології отримання естерів ненасичених жирних кислот шляхом трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій етанолом та бутан-1-олом в присутності оксидів металів як каталізаторів даного процесу. Наведено принципові технологічні схеми для процесів одержання етилових та бутилових естерів жирних кислот у присутності оксидів різних металів. У випадку використання як каталізатора оксиду феруму (II) запропоновано його відділення з реакційної суміші електромагнітним способом, що дозволило значно спростити технологічну схему процесу. Для розроблених технологій розраховано та наведено матеріальні та теплові баланси, а також витратні коефіцієнти сировини, матеріалів та енергоресурсів.

Проведено техніко-економічний аналіз технології трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії бутан-1-олом та зроблено порівняння її

основних технологічних параметрів з технологіями описаними в науково-технічній літературі. Розраховано виробничу собівартість основних продуктів – бутилових естерів ненасичених жирних кислот, яка на виході з реактора трансестерифікації становить 17,37 грн/кг.

Результати дисертаційних досліджень перевірено на промислово-дослідній установці підприємства ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с.Ямниця, Івано-Франківської обл.). А також підтверджено отриманням патенту України на корисну модель №142112 «Спосіб трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами».

Ключові слова: трансестерифікація, тригліцериди, соняшникова олія, оксиди металів, ультразвук, етанол, бутан-1-ол, естерифікація, олеїнова кислота.

SUMMARY

Roman Starchevskiy. Transesterification of triglycerides in the presence of heterogeneous catalysts. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation for the Doctor of Philosophy (PhD) degree on specialty 161 – Chemical technology and engineering. Lviv Polytechnic National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021.

The dissertation is devoted to the development basics of vegetable oils transesterification technology with ethanol and butan-1-ol in the presence of metal oxides as effective catalysts, which providing high technological indicators of the process and characterized by easy separation from the reaction mixture and by possibility of multiple use in transesterification reaction without regeneration.

The analysis of scientific and technical literature concerning production of fatty acids esters by transesterification of vegetable origin fat-containing raw materials in the presence of lower aliphatic alcohols has been performed. The existing studies in the field of homogeneous and heterogeneous catalysis of transesterification reaction were analyzed. The main disadvantages of homogeneous catalysis have been established, such as low environmental friendliness of the process, problematic separation of catalysts from the reaction products, a high proportion of costs for purifying reaction substance and glycerin in total cost of the esters, and also formation of a large amount of wastewater. However, in spite of this, most of the industrial biodiesel producing processes are focused mainly on homogeneous catalytic transesterification of vegetable oils. Heterogeneous catalysts, described in scientific and patent literature, are characterized by relatively low activity, short service time, "hard" process conditions and a high excess of alcohol. Therefore, on basis of a literary sources review, the main goal and objectives of dissertation research are determined and ideas for their achievement are proposed. The physicochemical characteristics of the research objects, methods of performing experiments under stationary and non-stationary conditions, and also methods of analyzing the acid number and specific

electrical conductivity of the reaction mixture, chromatographic determination of alcohol content in the reaction products were presented.

It has been established, that the use of powdered metal oxides as effective and inexpensive heterogeneous catalysts for transesterification process, makes it possible to achieve high triglycerides conversion, for the process carried out under rather "soft" conditions. Based on achieved triglycerides conversion, the rows of various metal oxides activity, as catalysts for the transesterification of vegetable oils with ethanol and butan-1-ol, have been proposed. It is discovered that metal oxides are more active as catalysts of transesterification in comparison with the corresponding metal hydroxides. The optimal conditions for triglycerides transesterification reaction with ethanol and butan-1-ol were established; in particular, it is determined, that optimal content of zinc and iron (II) oxides in the reaction mixture was 0.25 wt. % at a molar ratio of ethanol : triglycerides – (4.1–5.7) : 1 and butan-1-ol : triglycerides – (15–20) : 1, which provides a conversion of 97.8 – 99.1 %, and 94.0 – 100 %, respectively, in terms of triglyceride.

The influence of various factors on the conversion of vegetable oils triglycerides in the transesterification reaction with lower aliphatic alcohols was studied. The use of ethyl alcohol with a water content up to 5 wt. % practically does not affect the conversion of sunflower oil triglycerides in the transesterification reaction. At 10 wt. % water content in ethanol has been achieved 94.8 % triglycerides conversion by 150 minutes of the reaction, which is only 4.3 % less than in case of using anhydrous alcohol. This indicates the possibility of using ethyl alcohol, which contains a small fraction of water, in the process of sunflower oil transesterification, while avoiding the energy-consuming stage of its drying.

The possibility of using waste sunflower oil to obtain fatty acids butyl esters by transesterification of oil in the presence of butan-1-ol and oxides of zinc and nickel (II) as catalysts was shown. Using of waste oil in this process leads to decrease in the triglycerides conversion by only 2 – 3 % compared to the use of refined oil.

The possibility of re-using zinc and nickel (II) oxides for the used sunflower oil transesterification with butan-1-ol has been investigated. The average deviation of the triglycerides conversion indices did not exceed 1.3 % after five repeated uses of these metals oxides; the initial rate of transesterification reaction also remained practically unchanged. The suitability of these metals oxides for their use in the processing of sunflower oil by transesterification with butan-1-ol has been established to obtain valuable products - butyl esters of unsaturated fatty acids.

It was found that metal oxides, in addition to transesterification, also catalyze side reaction of oleic acid esterification with butan-1-ol. The kinetic laws of this process have been investigated under stationary conditions in the presence of heterogeneous catalysts – zinc and nickel (II) oxides. The main kinetic indicators of esterification reaction were calculated, among them: effective rate constants, activation energy and pre exponential factor. These indicators were used to calculate the oleic acid conversion in esterification reaction with butan-1-ol, carried out under non stationary conditions. It is shown, that the presented kinetic model adequately describes oleic acid esterification with butan-1-ol and can be used to describe the process of vegetable oils transesterification with butan-1-ol in the presence of metal oxides, where esterification is a side-by-side reaction.

In the course of experimental studies, it was revealed that zinc and copper (II) oxides react with oleic acid to form oleates of the corresponding metals. This limits their use as catalysts for vegetable oils transesterification with a high content of free fatty acids.

The dependence of transesterification reaction indicators on the action of ultrasonic radiation on the reaction mixture in the presence of various metals oxides has been investigated. The different effects of ultrasonic vibrations on the triglycerides conversion and the initial rate of sunflower oil transesterification with ethanol and butan-1-ol were shown, depending on type of heterogeneous catalyst – metal oxide. In the presence of most metal oxides, ultrasonic vibrations cause a slight decrease in triglyceride conversion and initial reaction rate. And using of iron (II) oxide and constant exposure by ultrasound at a 10-fold molar excess of

butan-1-ol, during 150 min of the reaction, a 9.6 % higher conversion of triglycerides was achieved, in comparison with the reaction, carried out under the normal conditions.

On the basis of the results, obtained in course of experimental studies, alternative technologies have been developed for obtaining unsaturated fatty acids esters by transesterification of vegetable oils triglycerides with ethanol and butan-1-ol in the presence of metal oxides, as catalysts. Basic technological schemes for the processes of obtaining fatty acids ethyl and butyl esters in the presence of various metals oxides are presented. In case of using iron (II) oxide, it has been proposed to separate catalyst from the reaction mixture by an electromagnetic method, which made it possible to significantly simplify the technological process. The material and heat balances, and also the consumption coefficients of raw materials and energy resources, were calculated and presented for the developed technologies.

A technical and economic analysis of sunflower oil transesterification technology with butan-1-ol was carried out, and a comparison of its main technological parameters with the technologies, described in the scientific and technical literature, was made. The production cost of main products, butyl esters of unsaturated fatty acids, was calculated, which at outlet from the transesterification reactor is 17.37 UAH/kg.

The results of dissertation research were checked at production and research facility of the enterprise PJSC "Barva" (v. Yamnitsa, Ivano-Frankivsk region). And also confirmed by obtaining the patent of Ukraine for a useful model №142112 "Method of vegetable oils transesterification with aliphatic alcohols."

Key words: transesterification, triglycerides, sunflower oil, metal oxides, ultrasound, ethanol, butan-1-ol, esterification, oleic acid.

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

1. Мельник, Ю. Р. Трансестерифікація тригліцеридів етанолом у присутності оксидів металів / Ю. Р. Мельник, Р. О. Старчевський, С. Р. Мельник // Вісник НТУ «ХП», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». – 2019. – № 5 (1330). – С. 132-138. [DOI: 10.20998/2413-4295.2019.05.17](https://doi.org/10.20998/2413-4295.2019.05.17), **(фаховий, категорія Б)**.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка результатів, підготовка роботи до друку.

2. Melnyk, Y., Starchevskiy, R., & Melnyk, S. (2019). Transesterification of sunflower oil triglycerides by 1-butanol in the presence of d-metal oxides. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 4, 95-100. [DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-95-100](https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-125-4-95-100), **(фаховий, категорія А, Scopus)**.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка результатів, підготовка роботи до друку.

3. Melnyk, Y., Starchevskiy, R., & Melnyk, S. (2020). Technological Aspects of Vegetable Oils Transesterification with Ethanol in the Presence of Metal Oxides. *Kemija u Indusriji*, 69(7-8), 365-370. <https://doi.org/10.15255/KUI.2019.059>, **(Web of Science, періодичне наукове видання держави, яка входить до Європейського Союзу)**.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка результатів, підготовка роботи до друку.

4. Кінетичні та технологічні аспекти одержання бутилолеату в присутності оксидів металів / С. Р. Мельник, Р. О. Старчевський, Ю. Р. Мельник, О. Е. Оржеховська, Г. Я. Магорівська. Вісник Національного технічного університету "ХП". Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2020. № 4 (6). С. 114–121. [DOI: 10.20998/2413-4295.2020.04.17](https://doi.org/10.20998/2413-4295.2020.04.17), **(фаховий, категорія Б)**.

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, обробка результатів, підготовка роботи до друку.

5. Старчевський Р. О. Закономірності трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом у присутності гетерогенних каталізаторів / Р. О. Старчевський, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник // *Тези доповідей* на Міжнародній науково-практичній конференції: «Інноваційні погляди у майбутнє '2018» (Одеса, 2018 р.).

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, аналіз та обробка результатів досліджень, підготовка їх до друку.

6. Одержання н-бутилових естерів вищих жирних кислот у присутності оксидів металів / Старчевський Р.О., Оржеховська О.Е., Мельник Ю.Р., Мельник С.Р. // *Тези доповідей* на ХХІІ міжнародній науково-технічній конференції „Технологія – 2019” (м. Сєверодонецьк, 2019 р.).

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, аналіз та обробка результатів досліджень, підготовка їх до друку.

7. Старчевський Р. О., Мельник Ю. Р., Мельник С. Р. Трансестерифікація тригліцеридів етанолом у присутності гетерогенних каталізаторів // *Тези доповідей* на ІХ Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, 2019 р.).

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, аналіз та обробка результатів досліджень, підготовка їх до друку.

8. Трансестерифікація рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами в присутності оксидів металів / Мельник Ю. Р., Терін А. А., Старчевський Р. О., Мельник С. Р. // *Тези доповідей* на Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології в науці та освіті», (м.Сєверодонецьк, 2020 р.).

Особистий внесок здобувача: проведення експериментів, аналіз та обробка результатів досліджень, підготовка їх до друку.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	15
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1	
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	22
1.1 Теоретичні основи каталітичної трансестерифікації тригліцеридів.....	22
1.2 Гомогенний каталіз трансестерифікації, переваги та недоліки.....	25
1.3 Гетерогенні каталізатори трансестерифікації тригліцеридів.....	31
1.4 Трансестерифікація тригліцеридів в полі ультразвукових хвиль.....	38
1.5 Методи приготування гетерогенних каталізаторів на основі оксидів металів.....	44
1.6 Застосування продуктів реакції трансестерифікації.....	46
РОЗДІЛ 2	
РЕЧОВИНИ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУВАЛИСЬ В ДОСЛІДЖЕННЯХ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ І АНАЛІЗІВ.....	49
2.1 Фізико-хімічні характеристики об'єктів досліджень.....	49
2.2 Методики проведення досліджень.....	55
2.3 Методики проведення аналізів.....	58
2.3.1 Хроматографічний аналіз.....	58
2.3.2 Визначення кислотного числа	60
2.3.3 Кондуктометричний аналіз	61
2.4 Обробка експериментальних даних.....	62

РОЗДІЛ 3

ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕТАНОЛІЗУ ТРИГЛЦЕРИДІВ РОСЛИННИХ ОЛІЙ У ПРИСУТНОСТІ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ.....	66
3.1 Вплив вмісту та дисперсності гетерогенних каталізаторів на показники трансестерифікації соняшникової олії етанолом.....	67
3.2 Вплив мольного співвідношення реагентів на гетерогенно-каталітичний процес етанолізу соняшникової олії.....	72
3.3 Закономірності етанолізу соняшникової олії в присутності гетерогенних каталізаторів.....	74
3.4 Дослідження впливу якості та виду сировини на показники реакції трансестерифікації.....	82
Висновки до розділу.....	87

РОЗДІЛ 4

ЗАКОНОМІРНОСТІ ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЇ ТРИГЛЦЕРИДІВ БУТАН-1-ОЛОМ У ПРИСУТНОСТІ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ.....	89
4.1 Вплив вмісту каталізатора на показники реакції трансестерифікації...	89
4.2 Визначення оптимального мольного співвідношення реагентів для процесу трансестерифікації.....	91
4.3 Закономірності алкоголізу соняшникової олії бутан-1-олом в присутності оксидів металів.....	94
4.4 Особливості використання вторинної сировини в процесі трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом.....	97
4.5 Повторне використання оксидів металів як каталізаторів трансестерифікації.....	101
4.6 Дослідження кінетики реакції одержання бутилолеату в присутності оксидів металів.....	105
Висновки до розділу.....	115

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ АЛКОГОЛІЗУ ТРИГЛЦЕРИДІВ АЛІФАТИЧНИМИ СПИРТАМИ У ПРИСУТНОСТІ ОКСИДІВ

МЕТАЛІВ.....	117
5.1 Закономірності використання УЗ випромінювання в процесах трансестерифікації	117
5.1.1 Вплив ультразвуку на показники процесу етанолізу соняшникової олії в присутності гетерогенних каталізаторів.....	117
5.1.2 Застосування УЗ в гетерогенно-каталітичній реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом.....	121
5.2 Особливості технологічного оформлення процесу трансестерифікації рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами в присутності оксидів металів.....	129
5.2.1 Принципова технологічна схема процесу трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій етанолом.....	129
5.2.2 Принципова технологічна схема процесу трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом.....	132
5.3 Матеріальний та тепловий баланс процесу трансестерифікації ТГ соняшникової олії спиртами C ₂ та C ₄	135
5.4 Техніко-економічний аналіз запропонованої технології отримання естерів жирних кислот.....	140
Висновки до розділу.....	143
ВИСНОВКИ.....	145
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	148
ДОДАТОК А.....	161
ДОДАТОК Б.....	164
ДОДАТОК В.....	165
ДОДАТОК Г.....	167

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БС – бутан-1-ол (*n*-бутиловий спирт)

ВЖК – вільні жирні кислоти

КЧ – кислотне число

НЖК – ненасичені жирні кислоти

ОК – олеїнова кислота

СО – соняшникова олія

ТГ – тригліцериди

УЗ – ультразвукове випромінювання (ультразвук)

ВСТУП

Актуальність теми.

У наш час більшість світових потреб в енергії забезпечуються за рахунок нафтохімічних джерел. Всі ці джерела є обмеженими, і при поточних показниках використання вони будуть вичерпані в найближчі десятиліття. Високий попит на енергію в індустріальному світі, а також проблеми забруднення, спричинені використанням викопного палива робить все більш необхідним розробку нового відновлюваного джерела енергії, зокрема такого як біопаливо. Біодизель є привабливою альтернативою викопному паливу; біологічно розкладається, нетоксичний і має низький вміст шкідливих викидів порівняно з нафтовим паливом. Кількість діоксиду вуглецю, що виділяється при спалюванні біодизелю компенсується поглинанням CO₂ рослинною сировиною, з якої цей біодизель був виготовлений. Окрім того естери вільних жирних кислот (ВЖК) і бутанолу можна використовувати як пластифікатори при виробництві різного роду фарб та полімерів, в якості органічних розчинників та компонентів паливо-мастильних матеріалів, як допоміжні речовини в текстильній промисловості, а також у харчовій та косметичній промисловості.

Процес трансестерифікації тригліцеридів природного походження, в тому числі з метою отримання біодизеля високої чистоти – метилових, етилових, пропілових та бутилових естерів жирних кислот, у промисловості найчастіше реалізують із застосуванням гомогенних каталітичних систем. Проте на стадії виділення цільових продуктів, як правило, необхідна нейтралізація каталізатора, що ускладнює технологічну схему процесу і призводить накопичення відходів виробництва [1–4].

Побічний продукт трансестерифікації тригліцеридів – гліцерин також містить багато домішок при гомогенному каталізі і вимагає стадії додаткового очищення. Більш економічним і оптимальним з точки зору екології є використання в реакціях трансестерифікації гетерогенних каталізаторів, які легко відокремлюються від реакційної маси декантуванням

або фільтруванням, що дає можливість отримувати досить чисті естери жирних кислот та гліцерин [5].

Тому перспективним є дослідження процесу трансестерифікації тригліцеридів у присутності гетерогенних каталізаторів. Така технологія характеризується легкістю відділення каталізаторів від реакційної суміші та забезпечує багаторазове їх використання в технологічному процесі без необхідності регенерації.

Актуальним науково-технічним завданням є розробка науково-теоретичних основ технології отримання естерів жирних кислот шляхом трансестерифікації тригліцеридів нижчими аліфатичними спиртами з використанням оксидів металів як гетерогенних каталізаторів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана згідно наукового напрямку «Теоретичні основи створення високоефективних ініціюючих і каталітичних систем та процесів селективних перетворень органічних сполук з метою одержання мономерів та полімерів» кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка».

Мета і завдання дослідження.

Метою роботи є розробка основ технології трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами в присутності оксидів металів як ефективних каталізаторів, які дозволяють досягнути високих технологічних показників процесу, забезпечують простоту їх відділення з реакційної суміші та можливість їх використання повторно в реакції трансестерифікації без необхідності регенерації.

Поставлена мета була досягнута шляхом вирішення таких завдань:

- досліджено закономірності процесу трансестерифікації тригліцеридів аліфатичними спиртами в присутності оксидів металів;
- встановлено вплив реагентів та їхнього співвідношення, вплив виду каталізатора, вплив виду рослинної олії та вмісту води в спиртовій сировині на перебіг реакції трансестерифікації;

- проведено дослідження впливу ультразвукового випромінювання (УЗ) на закономірності трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_2 та C_4 ;
- досліджено кінетичні характеристики процесу естерифікації олеїнової кислоти (ОК) бутан-1-олом (БС) в присутності оксидів цинку та нікелю (II);
- вибрано оптимальні технологічні умови процесу та на основі експериментальних досліджень розроблено принципові технологічні схеми процесів трансестерифікації рослинних олій спиртами C_2 та C_4 в присутності оксидів металів як гетерогенних каталізаторів.

Об'єкт дослідження: процес гетерогенно-каталітичної трансестерифікації рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами.

Предмет дослідження: технологічні аспекти і закономірності процесу трансестерифікації тригліцеридів спиртами C_2 та C_4 у присутності оксидів металів.

Методи дослідження.

У дисертаційній роботі використано такі методи досліджень: кислотне число (КЧ) реагентів, реакційної суміші та продуктів реакції визначали кислотно-основним титруванням; електропровідність реакційної суміші визначали за допомогою прямої кондуктометрії; вміст спирту в продуктах реакції визначали за допомогою газорідинної хроматографії.

Наукова новизна одержаних результатів.

Встановлено ряди активності оксидів різних металів як каталізаторів трансестерифікації рослинних олій етанолом та бутан-1-олом. Показано, що в даному процесі оксиди металів є активнішими каталізаторами, ніж гідроксиди відповідних металів.

Встановлено, що оксиди металів окрім трансестерифікації каталізують також реакцію естерифікації вільних жирних кислот, присутніх в рослинній олії.

Показано, що оксиди цинку та купруму (II) вступають у реакцію з олеїною кислотою та утворюють олеати відповідних металів, що обмежує

їх використання як каталізаторів трансестерифікації рослинних олій з високим вмістом вільних жирних кислот.

Визначено кінетичні характеристики процесу естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом в присутності оксидів цинку та нікелю (II).

Показано, що ультразвук по-різному впливає на технологічні параметри процесу трансестерифікації соняшникової олії (СО) спиртами C_2 та C_4 залежно від виду каталізатора – оксиду металу, що використовується. В присутності більшості оксидів металів спостерігається зменшення конверсії тригліцеридів під дією ультразвуку, лише в присутності оксиду феруму (II) конверсія тригліцеридів, навпаки, дещо збільшується.

Практичне значення одержаних результатів.

Встановлено оптимальні умови реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом та бутан-1-олом у присутності оксидів металів як гетерогенних каталізаторів процесу, при яких забезпечується 97,8 – 99,1 % конверсії тригліцеридів у випадку етанолізу, та 94,0 – 100 % перетворення тригліцеридів при використанні бутилового спирту, відповідно.

Показано, що використання етанолу з вмістом води до 5 мас. % у реакції трансестерифікації, каталізованій оксидом цинку, на відміну від ряду гомогенних основних каталізаторів, практично не зменшує конверсію тригліцеридів та початкову швидкість реакції трансестерифікації.

Показана придатність досліджених оксидів металів як каталізаторів одержання бутилових естерів ненасичених жирних кислот шляхом переробки відходів харчової промисловості, що містять тригліцериди (ТГ). Зокрема виявлено, що використання оксидів цинку та нікелю (II) як каталізаторів трансестерифікації відпрацьованої соняшникової олії з одержанням бутилових естерів ненасичених жирних кислот дає змогу підтримувати високу конверсію тригліцеридів за умови її незначного зниження лише на 2–3 %, порівняно з використанням рафінованої олії.

Визначені кінетичні та термодинамічні характеристики процесу естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом можна використати як для

опису і розрахунку технологічних показників процесу естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом в стаціонарних умовах, так і для опису процесу трансестерифікації рослинних олій бутан-1-олом в присутності оксидів металів, де реакція естерифікації вільних жирних кислот є побічною.

За результатами експериментальних досліджень отримано патент України на корисну модель №142112 «Спосіб трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами».

Випробування на промислово-дослідній установці підприємства ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця Івано-Франківської обл.) з виготовленням дослідної партії етилових естерів ненасичених жирних кислот підтвердили ефективність запропонованих каталізаторів процесу трансестерифікації.

Результати дисертаційної роботи впроваджено в навчальному процесі на кафедрі технології органічних Національного університету «Львівська політехніка» при проведенні лабораторних занять для студентів спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія.

Особистий внесок автора.

Автором самостійно проаналізовано науково-технічну літературу в області технології процесів трансестерифікації рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами, набуті знання використано при проведенні експериментів, аналізі результатів досліджень та підготовці наукових публікацій і доповідей.

Планування експериментів та обговорення їх результатів, формулювання висновків дисертаційних досліджень виконано спільно з науковим керівником д.т.н., проф. Мельником С. Р.

Розроблення методик досліджень та аналізів, обговорення результатів та формування основних етапів досліджень проведено спільно з к.т.н., доцентом Мельником Ю. Р.

Апробація результатів дисертації.

Матеріали дисертації доповідались на міжнародних і всеукраїнських конференціях: Міжнародній науково-практичній конференції: «Інноваційні погляди у майбутнє '2018» (Одеса, 2018 р.); ІХ Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, 2019 р.); ХХІІ міжнародній науково-технічній конференції „Технологія – 2019” (м. Сєвєродонецьк, 2019 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології в науці та освіті», (м. Сєвєродонецьк, 2020 р).

Структура та обсяг дисертації.

Дисертаційна робота складається зі вступу, основної частини, яка містить п'ять розділів, висновків, списку використаних джерел зі 114 найменувань та 4 додатків. Матеріали роботи викладені на 132 сторінках, містять 35 рисунків і 43 таблиці. Загальний обсяг дисертації – 168 сторінок.

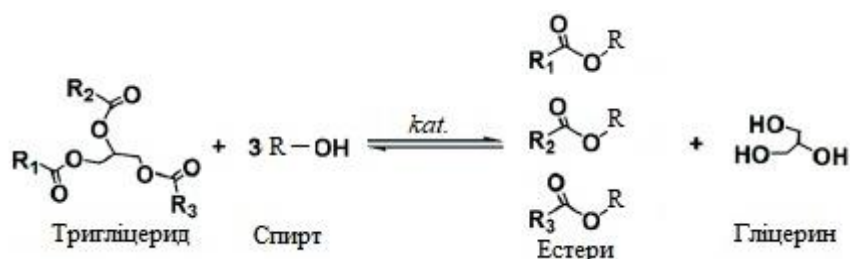
РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

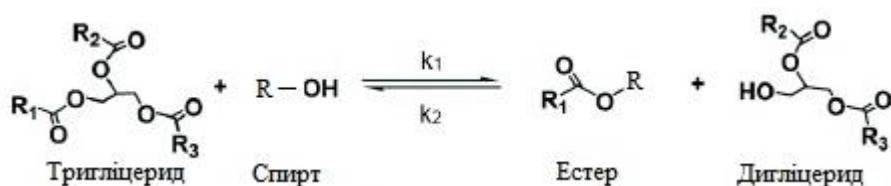
1.1 Теоретичні основи каталітичної трансестерифікації тригліцеридів

Трансестерифікація – загальний термін, що використовується для опису важливого класу органічних реакцій, при яких складні естери перетворюються в інші шляхом обміну алкоксильної групи [6].

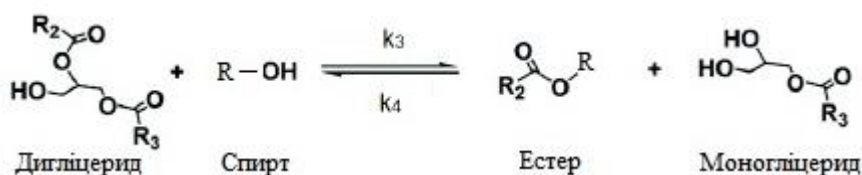
Згідно стехіометрії реакції трансестерифікації для перетворення одного моля тригліцеридів потрібно три молі одноатомного спирту, причому в ході реакції утворюються три молі відповідних естерів жирних кислот та один моль гліцерину:



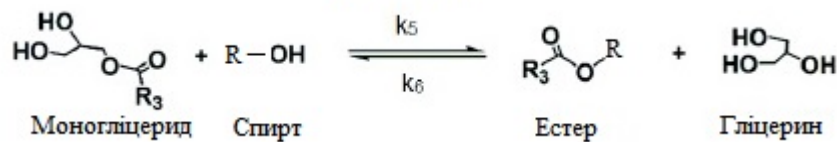
При цьому реакція трансестерифікації складається з трьох послідовних та оборотних реакцій [7]. Перша стадія протікає між тригліцеридами та спиртом з утворенням дигліцеридів та естерів жирних кислот:



На другій стадії утворені дигліцериди реагують зі спиртом з утворенням моногліцеридів та естерів жирних кислот:



І на фінальній стадій реакції моногліцериди трансестерифікуються до гліцерину з утворенням естерів жирних кислот:



Реакція на всіх стадіях є оборотною, тому при стехіометричному співвідношенні реагентів швидкість утворення продуктів буде невисокою. Для збільшення виходу естерів жирних кислот доцільно застосовувати мольний надлишок спирту.

В традиційних технологіях трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій зазвичай використовують мольний надлишок спирту в діапазоні (4–20) : 1. Це зумовлено як видом і структурою самого спирту, так і видом та якістю жирової сировини, насамперед вмістом у ній води та вільних жирних кислот. Водночас збільшення мольного співвідношення спирт : ТГ понад 20 : 1, сприяє утворенню емульсії, що в свою чергу приводить до зниження виходу естерів та ускладнює процес їх розділення і очищення [8].

Найчастіше в реакції трансестерифікації тригліцеридів використовуються метанол та етанол, трохи рідше застосовують різні ізомерні форми пропанолу, бутанолу та амілового спирту [9]. Метиловий спирт є найменш дорогим і володіє певними фізико-хімічними перевагами, такими як його полярність, але основними недоліками є висока токсичність та його синтез з викопного палива. У цьому сенсі використання етанолу має переваги, оскільки він походить із відновлюваної сировини – сільськогосподарської продукції і є менш шкідливим для навколишнього середовища. Схожі переваги є і при використанні бутилового спирту. Біобутанол також отримують з відновлюваних джерел, а його молекули є більш енергоємні, порівняно з етиловим спиртом. Його недоліками перед етанолом є вища вартість та більша токсичність. Проте в останні роки бутанол вважається кращою альтернативою етанолу як біопаливу, оскільки він є менш корозійноздатним і гірше розчиняється у воді, тому є більш придатним паливом для двигунів внутрішнього згорання, що зараз використовуються в автомобілях [10,11].

Технічні умови для біодизельного палива дозволяють отримувати його багатьма процесами, використовуючи при цьому різні види жирової сировини. Комерційний біодизель виготовляють шляхом трансестерифікації різних видів олій та жирів:

- тваринні жири: їстівні, неїстівні та всі інші різновиди жиру, сала, жирів птиці та риб'ячого жиру;
- рослинні олії: соєва, ріпакова, соняшникова, кукурудзяна, лляна та ін.;
- відпрацьовані олії та олії для смаження в ресторанах (фритюрні олії).

Деякі властивості готового біодизелю, такі як цетанове число, температура помутніння та стабільність, сильно залежать від вихідної сировини [12]. А використання відпрацьованої олії для фритюру, яка є набагато дешевша, ніж чиста рослинна олія, дозволяє на 60–70 % знизити витрати на виробництво біодизельного пального [13].

При надмірній тривалості використання олій в процесах смаження харчових продуктів, у складі останніх накопичуються продукти, які можуть нести загрозу здоров'ю людини. В результаті термічної обробки при смаженні рослинні олії зазнають суттєвих змін в їх хімічному складі. При цьому основними процесами, що впливають на склад олій, є: термічний розклад, окислювальні реакції та реакції гідролізу [14]. При нагріванні тригліцеридів до температури 160–200 °C відбувається їх поступовий розклад на акролеїн, вільні жирні кислоти і кетени [15].

Автори [14] також стверджують, що при нагріванні рослинних олій понад 180 °C при повній відсутності або нестачі кисню продуктами їх розпаду також можуть бути алкани, алкени, нижчі карбонові кислоти, кетони, монооксид і діоксид вуглецю. Залишки ненасичених жирних кислот, що входять до складу олій, при нагріванні можуть утворювати димери і поліциклічні сполуки. Зазначені продукти можуть бути токсичними, а також значно погіршувати споживчі властивості харчових продуктів.

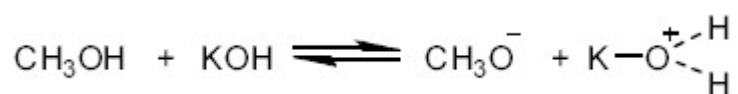
Тому важливими є розробки технологічних процесів, зокрема трансестерифікації, які б дозволили переробляти відпрацьовані рослинні олії, що містять у своєму складі значну кількість вільних жирних кислот.

1.2 Гомогенний каталіз трансестерифікації, переваги та недоліки.

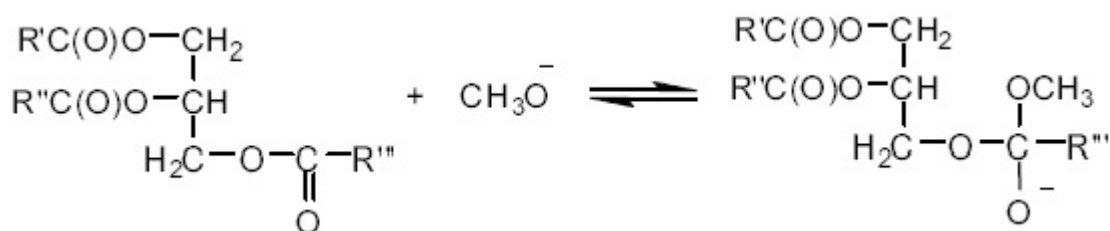
Гомогенні каталізатори як основного, так і кислотного типу широко використовуються в промислових процесах виробництва біодизельного палива шляхом трансестерифікації жирової сировини. У більшості випадків в якості реагента трансестерифікації застосовують метанол, що зумовлено його низькою вартістю, порівняно зі спиртами C₂ – C₄, високим виходом продуктів реакції при незначному надлишку спирту та помірною температурою проведення процесу.

В якості основних каталізаторів трансестерифікації зазвичай використовують гідроксиди, алкоксиди і карбонати лужних металів з вмістом 0,2 – 1 мас. % в реакційній суміші [16]. Процес проводять переважно в періодичному режимі за атмосферного тиску при надлишку метанолу від 3 : 1 до 20 : 1 і відносно низьких температурах реакції в діапазоні 30 – 70 °C [17, 18].

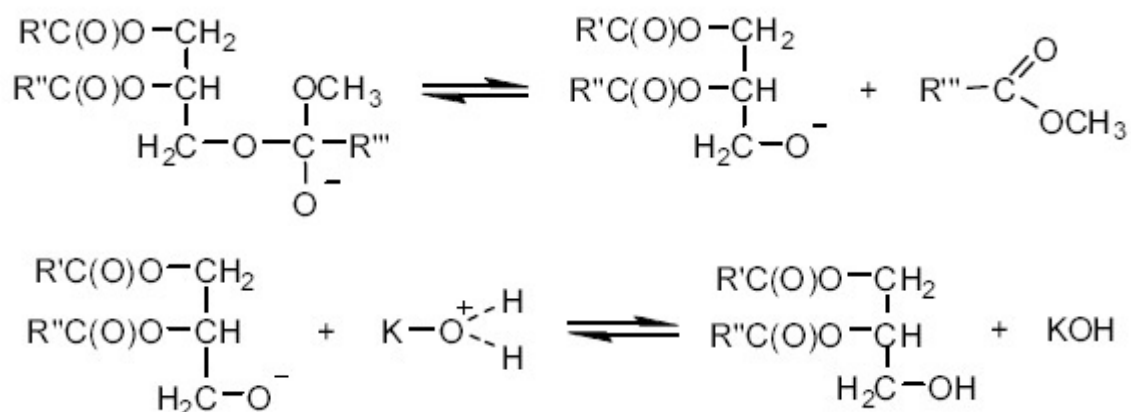
Нижче наведено механізм реакції трансестерифікації на прикладі взаємодії тригліцеридів з метиловим спиртом у присутності гомогенного основного каталізатора KOH.



На першій стадії, внаслідок взаємодії лужного каталізатора з низькомолекулярним спиртом відбувається утворення нуклеофільного реагенту.



Нуклеофільний реагент CH_3O^- атакує вуглець карбонільної групи з утворенням проміжного карбоксилат-аніону.



А далі відбувається його перетворення в естер жирної кислоти та дигліцерид. За аналогічною схемою реакція протікає також для двох інших ацильних груп тригліцериду з утворенням моногліцериду та гліцерину, відповідно [19].

Liū та ін. досліджували вплив кількості оснóвного каталізатора на вихід метилових естерів жирних кислот в процесі трансестерифікації відпрацьованої кулінарної олії. Реакцію вели протягом 1 год за температури $60\text{ }^\circ\text{C}$ та при мольному співвідношенні метанол : олія – 6 : 1. Вміст каталізатора змінювали в діапазоні 0,5 – 1,25 мас. %, при цьому вихід естерів збільшувався з підвищенням вмісту каталізатора. Максимального виходу 98,2 % автори досягли при 1,0 мас. % вмісті каталізатора. Варто зазначити, що при подальшому підвищенні його концентрації до 1,25 %, вихід метилових естерів знижувався до 87,2 %, що на думку авторів, пов'язано з протіканням реакції омилення [4].

У роботі [20] вивчали трансестерифікацію рослинної олії метанолом в присутності гомогенного лужного каталізатора NaOH. Реакцію вели 1 год при температурі $65\text{ }^\circ\text{C}$, вміст каталізатора становив 0,75 об. %, а мольне співвідношення метанол : олія – 4,5 : 1. За таких умов було досягнуто 96,6 % виходу метилових естерів жирних кислот, а готові продукти трансестерифікації повністю відповідали вимогам по якості.

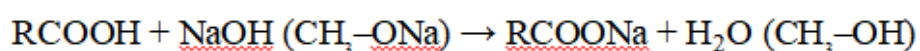
Vicente та співавтори [21] порівнювали активність основних каталізаторів, у процесі отримання біодизелю, шляхом трансестерифікації соняшникової олії метанолом. Процес проводили за температури 65 °C та мольного надлишку спирту – 6 : 1, а вміст каталізатора складав 1 % маси олії. За таких умов, вихід біодизелю становив: для гідроксидів NaOH і KOH – 85,9 мас. % і 91,67 мас. %, а для каталізаторів CH₃ONa і CH₃OK – 99,33 мас. % і 98,46 мас. %, відповідно. Схожі дослідження проводили Umer та ін. в роботі [3]. Вони використовували основний каталізатор в процесі отримання біодизелю з соняшникової олії. Реакцію вели при температурі 60 °C та концентрації каталізатора – 1,0 мас. %, а вихід метилових естерів жирних кислот досягав 97,1 %. Причому було встановлено, що підвищення вмісту каталізатора >1,0 мас. % не приводило до збільшення конверсії тригліцеридів.

В роботі [22] описано двостадійну трансестерифікацію різних рослинних олій (соняшникової, ріпакової, оливкової та відпрацьованої фритюрної олії) етанолом в присутності гідроксиду натрію як гомогенного каталізатора процесу. На першій стадії реакцію проводили 2,5 год при мольному співвідношенні етанол : олія – 12 : 1, вмісті NaOH – 1 мас. %, при температурі 80 °C. На першій стадії даного процесу за даних умов досягнуто 81,4 % виходу етилових естерів. Проведення другої стадії трансестерифікації дозволило збільшити вихід етилових естерів на 16 %, порівняно з одностадійним процесом. На другій стадії процес проводили за таких умов: вміст каталізатора – 0,75 мас. %, співвідношення етанол : олія – 6 : 1, а час реакції становив 30 хв.

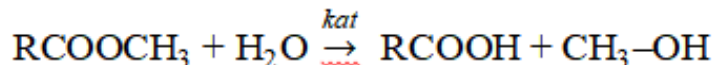
Для інтенсифікації процесу трансестерифікації пропонується використовувати розчинники-гомогенізатори. У роботах [23–25] показано, що використання гомогенізаторів, таких як тетрагідрофуран, діетиловий ефір, хлорбензол і ацетон, дозволяє знизити дифузійні перешкоди і підвищити швидкість протікання трансестерифікації. Однак застосування гомогенізаторів призводить до зниження продуктивності процесу, а також до

необхідності додаткової енерговитратної стадії регенерації розчинника і очищення метилових естерів.

Істотним недоліком використання гомогенних основних каталізаторів є неможливість їх використання для переробки олій з підвищеною кислотністю та високим вмістом води [26]. Вільні жирні кислоти (ВЖК) дезактивують каталізатор, що зумовлює необхідність збільшення його вмісту, а солі жирних кислот, які утворюються внаслідок цього, ускладнюють сепарацію реакційної суміші [27].



Також негативним фактором, що впливає на процес трансестерифікації у присутності основних каталізаторів є присутність води в жировій сировині. Високий вміст води стимулює процес гідролізу естерів до вільних жирних кислот. А це, в свою чергу, зумовлює утворення мила замість цільового продукту та утворення емульсій, що вимагає додаткових затрат на її розділення та очищення готових продуктів.

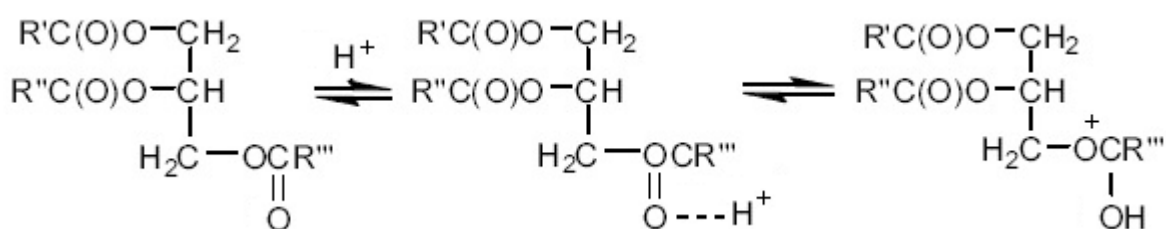


Крім того, процес сапоніфікації ускладнює розділення гліцерину від реакційної суміші, та видалення омилених каталізаторів з утворених естерів жирних кислот. Це приводить до збільшення затрат на виробництво біодизелю. Ще одним недоліком використання лужних каталізаторів є можливість їхнього розчинення в спиртах та гліцерині, що приводить до унеможливлення їхнього повторного застосування. А утворені естери необхідно додатково очищувати, відмиваючи їх водою або переганяючи за низьких тисків та високих температур [1,28].

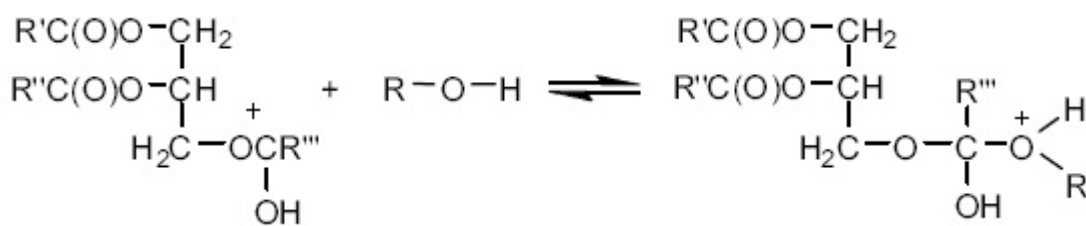
Гомогенні кислотні каталізатори у процесах трансестерифікації використовуються набагато рідше, ніж основні. Це пояснюється тим, що швидкість утворення естерів у реакції трансестерифікації при кислотному каталізі є приблизно в 4000 раз меншою, ніж у випадку використання основних каталізаторів [20]. Проте, основною перевагою кислотно-

каталітичної трансестерифікації, порівняно з лужним каталізмом є те, що високий вміст вільних жирних кислот в олії не сильно впливає на активність кислотних каталізаторів. З літературних джерел відомо, що кислотні каталізатори також пришвидшують як реакцію трансестерифікації так і естерифікації, яка є побічною в даному процесі. Отже, використання кислотних каталізаторів дозволяє отримувати біодизельне пальне з недорогої відпрацьованої сировини, яка містить багато вільних жирних кислот. З цих причин, кислотно-каталітична трансестерифікація є економічно конкурентною, порівняно з процесом, в якому використовують лужні каталізатори.[27,29–31].

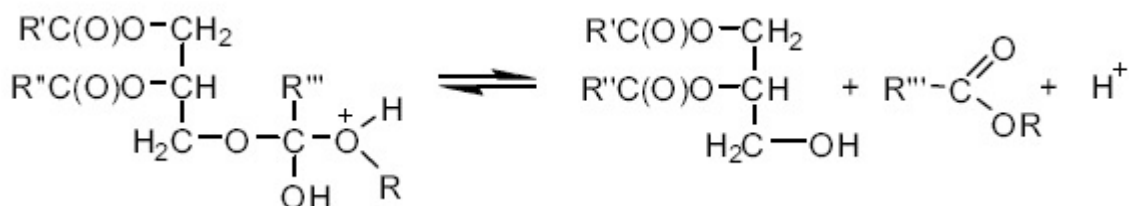
При проведенні процесу трансестерифікації у присутності кислотних каталізаторів реакція відбувається за таким механізмом [19]:



На першій стадії кисень карбонільної групи протонується катіоном H^+ , що в свою чергу збільшує нуклеофільність атома вуглецю.



Внаслідок цього відбувається приєднання низькомолекулярного спирту $\text{R}-\text{O}-\text{H}$, що виступає в ролі нуклеофілу, з подальшим утворенням дигліцериду та естеру.



Як кислотні каталізатори в реакціях трансестерифікації запропоновано використовувати кислоти Бренстеда, такі як: H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl , BF_3 та деякі органічні сульфо-кислоти [30–32]. З даного ряду в літературі найчастіше описується використання як каталізатора трансестерифікації сульфатної кислоти, яка забезпечує високий вихід естерів жирних кислот. Проте швидкість такої реакції достатньо низька, вона вимагає високих температур ($>100^\circ C$), а час повного перетворення тригліцеридів становить від 3 до 48 год. [33,34].

Санаксі та ін. [1] вивчали вплив мольного співвідношення метанолу до соєвої олії на конверсію тригліцеридів в реакції трансестерифікації каталізованої сірчаною кислотою. Мольне співвідношення реагентів змінювали в межах від 3,3 : 1 до 30 : 1. Автори встановили, що утворення метилових естерів жирних кислот збільшується зі зростанням мольного надлишку спирту. Так, найвищої конверсії тригліцеридів – 98,4 % було досягнуто при співвідношенні спирт : олія – 30 : 1. Схожі результати отримали Crabbe та співавтори в роботі [35]. Вони також встановили, що повне перетворення тригліцеридів досягається при підвищенні мольного надлишку спирту до 45 : 1.

Автори праці [35] досліджували вплив концентрації сірчаної кислоти на вихід естерів в реакції трансестерифікації тригліцеридів метиловим спиртом. Дослідження показали, що збільшення вмісту кислоти в реакційній суміші з 1,0 мас. % до 5 мас. % приводило до підвищення швидкості реакції та виходу естерів жирних кислот з 72,7 % до 95,0 %, відповідно. Схожих результатів досягли автори роботи [36], де вміст H_2SO_4 змінювали в діапазоні 0,3 – 2,0 об. % від відпрацьованої фритюрної олії. При цьому найбільшого виходу естерів жирних кислот 92,0 % було досягнуто у присутності 0,5 об. % каталізатора. Також було встановлено, що збільшення кількості каталізатора понад 0,5 об. % приводило до зменшення виходу естерів жирних кислот.

В деяких джерелах пропонується проводити переробку рослинних олій з високим вмістом ВЖК у дві стадії. На першій стадії проводять процес

естерифікації вільних жирних кислот з використанням кислотних катализаторів, зазвичай сірчаної кислоти, при цьому вихід метилових естерів досягає 30%. Далі реакційну масу промивають і сепарують. Після відділення водної фази реакційну масу направляють на трансестерифікацію. Процес трансестерифікації проводять протягом 30–60 хв в присутності ~ 1 мас. % гідроксиду калію. Після двох стадій вихід метилових естерів досягає 98–99 % [37, 38].

Таким чином, відносно недорогі гомогенні основні і кислотні катализатори забезпечують високу швидкість протікання процесу трансестерифікації в «м'яких» умовах. Однак, незважаючи на всі переваги, при проведенні гомогенно-каталітичного процесу необхідна стадія видалення катализатора з продуктів реакції та його регенерації. При цьому знижується продуктивність процесу і утворюється велика кількість відходів. Крім того, кислотні та основні катализатори характеризуються високою чутливістю до наявності води і ВЖК у сировині, що накладає жорсткі обмеження до її якості. Тому в останні роки основним напрямом досліджень процесів трансестерифікації є розробка некаталітичних процесів або процесів які проводяться в надкритичних умовах, а також процесів трансестерифікації в присутності гетерогенних катализаторів, які більш безпечні і прості в застосуванні, простіше відокремлюються від реакційної маси і проявляють меншу корозійну активність.

1.3 Гетерогенні катализатори трансестерифікації тригліцеридів

Гетерогенні катализатори трансестерифікації тригліцеридів хоч і не так широкого поширені в промислових процесах отримання біодизелю як гомогенні, проте вони мають низку особливостей, що вигідно відрізняють їх від гомогенних катализаторів. Застосування гетерогенних катализаторів дозволяє спростити розділення готових продуктів, що зменшує затрати на сировину та матеріали, вони є більш екологічними та універсальними, ніж гомогенні. Їх можна легко регенерувати і застосовувати у виробництві

повторно, як на періодично діючих виробництвах, так на тих, що працюють в безперервному режимі [39,40].

Використання гетерогенних каталізаторів в процесі отримання біодизельного пального, на відміну від гомогенного не вимагає високих витрат матеріалів та енергоресурсів на нейтралізацію та промивку водою використаного каталізатора. Також перевагою використання гетерогенних каталізаторів у порівнянні з гомогенними є утворення значно меншої кількості стічних вод, та водночас меншого їх забруднення, що зменшує затрати на їх очищення. Також застосування гетерогенних каталізаторів дозволяє отримувати цінний побічний продукт – гліцерин з високою чистотою (>98 %), порівняно з 80 % при гомогенному каталізі реакції трансестерифікації [41].

При цьому в науковій літературі описуються процеси трансестерифікації, де основні гетерогенні каталізатори не поступаються за своєю активністю гомогенним.

Автори праці [42] встановили, що основний гетерогенний каталізатор Na/NaOH/Al₂O₃ в аналогічних умовах виявляв приблизно таку ж активність в процесі трансестерифікації соєвої олії метиловим спиртом, як і гомогенний гідроксид натрію.

Більшість основних гетерогенних каталізаторів, які використовують в процесах трансестерифікації – це оксиди лужних або лужно-земельних металів. В роботі [43] описується застосування етоксиду кальцію, як каталізатора в процесі трансестерифікації соєвої олії метанолом. Реакцію вели 3 год при температурі 75 °С, мольному надлишку спирту – 12 : 1 та вмісті каталізатора – 3,0 мас. %. За таких умов було досягнуто 91,8 % виходу естерів жирних кислот. Також автори змінювали масову частку Ca(OCH₂CH₃)₂ в діапазоні 0,25 – 4,0 %, при цьому вихід естерів зростав до 95,0 % при вмісті каталізатора 4,0 %. Проте, при подальшому збільшенні кількості каталізатора в реакційній суміші, вихід естерів жирних кислот практично не змінювався.

Lim зі співавторами [44] застосовували гетерогенний оксид кальцію в процесі отримання біодизелю з відпрацьованої рослинної олії. При цьому зазначалося, що проведення трансестерифікації у присутності CaO вимагало збільшення часу реакції. Однак відсутність необхідності нейтралізації каталізатора, зменшення кількості відходів та можливість повторного застосування каталізатора, роблять його конкурентним, порівняно з відомими гомогенними каталізаторами. За 2,5 год реакції при концентрації каталізатора 0,8 мас. % вихід біодизеля досягав 98,6 %. А при проведенні реакції за однакових умов застосування оксиду кальцію дозволяє досягти виходу естерів жирних кислот 90,4 %, порівняно з виходом 45,5 % і 61,0 % у присутності гідроксидів натрію і калію, відповідно.

Також авторами встановлено, що додавання 2 мас. % H₂O в реакційну суміш у присутності CaO при мольному надлишку спирту – 12 : 1 та вмісті каталізатора 8 мас. % дозволяє за 3 год досягти 95 % виходу продуктів, порівняно з 80 % виходом при веденні реакції без присутності води. Варто відзначити, що активність каталізатора практично не змінилася після 20 циклів його застосування, що робить цей каталізатор придатним для впровадження у промислових процесах [44].

В роботі [45] вивчали трансестерифікацію пальмової олії метиловим спиртом в присутності гетерогенного основного каталізатора CaO/Al₂O₃. Отримано мас. в процесі з. Реакцію вели протягом 5 год, за температури 65 °C, при мольному співвідношенні спирт : олія – 12 : 1 та вмісті каталізатора 6 мас. %. При цьому було досягнуто виходу метилових естерів більше 98 %, а даний каталізатор не втрачав активності протягом двох циклів його повторного використання.

Meneghetti та ін. проводили трансестерифікацію касторової олії бутанолом в присутності гетерогенних основних каталізаторів на основі оксидів магнію та цинку. Після 6 год реакції в присутності MgO/γ-Al₂O₃ було досягнуто 97 % конверсії тригліцеридів, а в присутності ZnO/γ-Al₂O₃ – 85 %. Причому в обох випадках селективність за бутиловими естерами жирних

кислот становила практично 100%. Високі значення конверсії можна пояснити хорошою змішуваністю між касторовою олією та бутанолом, трансестерифікація відбувається у всьому об'ємі реакційної суміші, що сприяє пришвидшенню реакції. Крім того, амфотерні властивості оксиду цинку забезпечують протікання реакції етерифікації ВЖК, присутніх у касторовій олії [46].

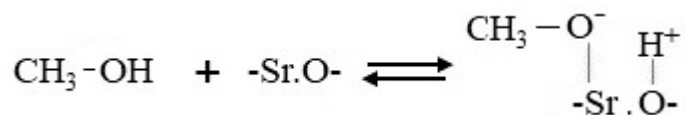
Подібним чином проводились дослідження з використанням каталізаторів на основі MgO. Для отримання каталізаторів змішаних оксидів TiO₂ – MgO застосовували золь-гелеву методику. Дані каталізатори виявилися ефективними при виробництві біодизелю з відпрацьованої соняшникової олії. В описаному процесі використовували 5 мас.% каталізатора TiO₂ – MgO, прожареного при 650 °С, з молярним співвідношенням Mg / Ti – 1 : 1. Протягом 6 годин реакції, при 150 °С та мольному співвідношенні метанол : олія – 30 : 1 досягнуто більш ніж 85 % виходу метилових естерів, а каталізатор зберігав свою активність навіть після 4 циклів його використання [47].

Оксиди металів такі як MgO та SrO часто застосовуються разом з іншими оксидами лужноземельних металів для каталізу реакції трансестерифікації [48,49]. Автори праці [50] використовували гетерогенний каталізатор MgO в процесі отримання метилових естерів жирних кислот. Загалом за 1 год проведення процесу досягнуто 92 % виходу естерів, вміст каталізатора складав 5,0 мас. %, а мольне співвідношення метанол : олія – 12: 1.

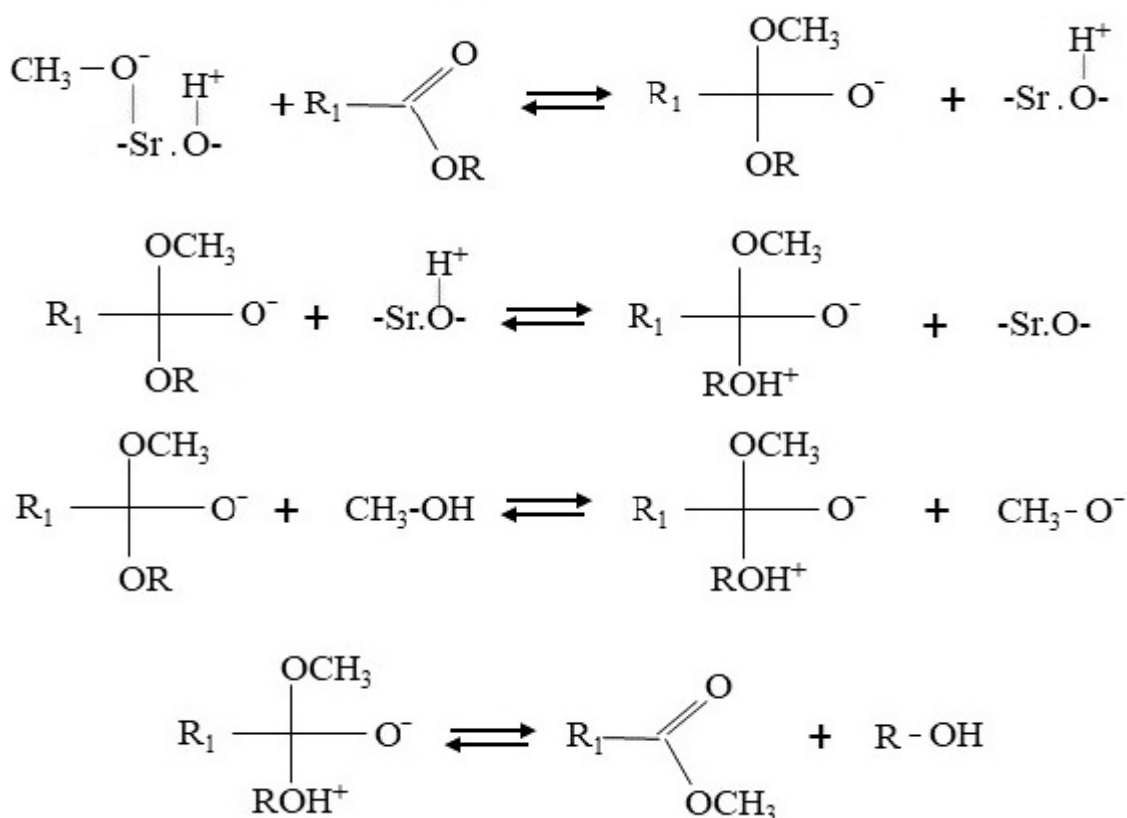
Li₂O та інші [51] використовували SrO в якості базового гетерогенного каталізатора в реакції трансестерифікації соєвої олії метанолом. Каталізатор отримували шляхом прожарювання SrCO₃ при 1200 °С протягом 5 год. Процес трансестерифікації вели 30 хв при температурі 65 °С вмісті каталізатора 3 мас. % та мольному надлишку метанолу – 12: 1. За даних умов досягнуто виходу метилових естерів 95%. Проте після 10 циклів повторного

використання каталізатора SrO спостерігалось незначне зниження виходу естерів.

Також авторами [51] був запропонований механізм реакції трансестерифікації тригліцеридів на прикладі застосування SrO як гетерогенного каталізатора процесу.



Показано, що оксид стронцію утворює з метанолом іонний комплекс протягом основної стадії реакції.



Далі реакція протікає подібно як при гомогенному основному каталізі, описаному вище.

Авторами праці [52] досліджено можливість застосування різних гетерогенних кислотних каталізаторів у процесі трансестерифікації олій, з високим вмістом вільних жирних кислот. Серед них: стеарат та етаноат цинку, нанесені на SiO₂, MoO₃/ZrO₂, MoO₃/SiO₂ та WO₃/ZrO₂. Реакцію вели за температури 197 °С, при мольному надлишку спирту – 18 : 1 та вмісті каталізатора – 3 мас. %. В таких умовах стеарат цинку, нанесений на SiO₂,

виявився найбільш активним серед запропонованих каталізаторів та забезпечував 98 % виходу біодизелю.

Відомі також гетерогенні каталізатори, що проявляють як основні, так і кислотні властивості. Відповідно вони можуть одночасно каталізувати реакцію естерифікації ВЖК і трансестерифікації тригліцеридів при виробництві біодизелю [53].

Автори роботи [54], запропонували використовувати біфункціональний гетерогенний каталізатор – оксид вісмуту (III), нанесений на La_2O_3 методом вологого просочування. Каталізатор $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ забезпечував вихід метилових естерів жирних кислот 93 %. Реакцію проводили протягом 4 год при 150 °C за молярного співвідношення метанол : олія – 15 : 1 та вмісту каталізатора 2 мас. %. Даний каталізатор характеризується хорошою стабільністю і забезпечує 87 % перетворення тригліцеридів після трьох повторних циклів.

Almeida та ін. дослідили вплив мольного співвідношення гетерогенної каталітичної системи TiO_2/SO_4 на її активність в реакції трансестерифікації соєвої олії метанолом. Процес проводили при 120 °C та мольному надлишку метанолу – 6 : 1. За активністю досліджені каталізатори утворювали такий ряд: TiO_2/SO_4 (5 : 1) > TiO_2/SO_4 (10 : 1) > TiO_2/SO_4 (20 : 1). Авторами також встановлено, що найвища активність в реакції трансестерифікації проявляється у каталізаторів з максимальною кількістю кислотних центрів Бренстеда [55].

Цікавим є використання в якості каталізаторів трансестерифікації оксидів свинцю і титану: PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 і Ti_2O_3 . Серед досліджених каталізаторів найбільшу активність в реакції трансестерифікації соєвої олії метанолом проявив оксид Pb_3O_4 . Так при 225 °C і мольному співвідношенні метанол : олія – 7 : 1 масовий вихід метилових естерів склав 89 %. Однак після закінчення процесу аналіз реакційної суміші показав вміст в ній свинцю >2000 мг/кг, що свідчить про поступове розчинення каталізаторів на основі оксидів свинцю [56].

Автори роботи [57] застосовували сильнокислотні змішані оксиди ZrO_2-SiO_2 , WO_3/ZrO_2 та WO_3/ZrO_2-SiO_2 для отримання етилових естерів жирних кислот трансестерифікацією ріпакової олії етанолом. Проведення процесу за відносно високих температур 200 – 260 °С дозволило досягти повного перетворення тригліцеридів ріпакової олії, а селективність за етиловими естерами становила 72 – 95 %. Однак авторами встановлено, що поряд з трансестерифікацією тригліцеридів відбувається також алкілування подвійних вуглець-вуглецевих зв'язків ненасичених жирних кислот (НЖК) етанолом. А гліцерин, що утворюється в результаті трансестерифікації в присутності кислотних каталізаторів при таких температурах дегідратується до акролеїну з подальшою його конденсацією. Тому такі сильнокислотні оксиди мало придатні для трансестерифікації рослинних олій при високих температурах реакції.

Швидкість трансестерифікації у присутності гетерогенних основних каталізаторів переважно є вищою, порівняно з використанням твердих кислотних каталізаторів. Різноманітні оксиди перехідних металів з різними кислотно-основними властивостями за Льюїсом були випробувані для процесу отримання біодизелю шляхом трансестерифікації тригліцеридів. Авторами встановлено, що серед інших оксиди MnO та TiO_2 виявляли найвищу каталітичну активність при їх застосуванні в процесі трансестерифікації жирової сировини низької якості, що містила до 15 % вільних жирних кислот. При цьому вони каталізували також паралельну реакцію етерифікації ВЖК. Таким чином, у присутності високого вмісту ВЖК утворення мила, пов'язане з вимиванням металу з поверхні каталізатора, значно зменшилось порівняно з традиційними гомогенними основними каталізаторами [58].

Singh S. зі співавторами запропонували використовувати в процесі трансестерифікації гетерогенний нанокаталізатор на основі оксидів $CoO-NiO$ промотованих сульфатованим ZrO_2 . Каталітичні показники даного каталізатора порівнювали з двома еталонними каталізаторами, а саме:

сульфатованим ZrO_2 та чистим ZrO_2 . Реакцію вели 2 год. за температури $65^\circ C$ та мольного співвідношення спирт : олія – 3 : 1, а вміст каталізатоа в реакційній суміші становив 0,2 мас.%. В таких умовах було досягнуто 98,8 % виходу естерів жирних кислот. Крім того, дослідження повторного використання довело ефективність запропонованого каталізатора протягом п'яти послідовних реакційних циклів. А регенований після цього каталізатор забезпечив 96,8 % виходу естерів [59].

Автори [60] досліджували трансестерифікацію неїстівних рослинних олій з високим вмістом вільних жирних кислот, що містяться в олії ятрофи і каранджі, з використанням змішаних оксидів металів: $ZnO-CaO$, MnO_2-CaO , Fe_2O_3-CaO і Al_2O_3-CaO в якості гетерогенного каталізатора. На ефективність каталізаторів сильно впливала температура прожарювання. Найбільш ефективним каталізатором виявився $ZnO-CaO$. Максимальна конверсія тригліцеридів 92,7 % була досягнута за 8 год реакції при використанні 5 мас. % цього каталізатора, температурі $65^\circ C$ і співвідношенні метанол : олія – 12 : 1. Каталізатор повторно використовувати протягом чотирьох циклів без втрати його активності.

1.4 Трансестерифікація тригліцеридів в полі ультразвукових хвиль

Оскільки реакція трансестерифікації відбувається в міжфазній області двох фаз, що нерозчинні одна в одній (олії та спирті), то використання ультразвукових хвиль є одним з інструментів, який здатен впливати на протікання реакції шляхом інтенсифікації перемішування реакційної суміші [61]. Ультразвукове опромінення викликає кавітацію бульбашок поблизу фазової межі між спиртовою та олійною фазами. В результаті утворюються дрібні мікробульбашки, асиметричний колапс яких порушує фазовий кордон. Нагнітання рідин створює мікрострумені, що призводять до інтенсивного перемішування системи поблизу фазової межі. Кавітація може також призвести до локалізованого підвищення температури на межі фази, посилюючи реакцію трансестерифікації [62].

Ультразвук – це складний нетрадиційний метод, що дозволяє пришвидшити технологічні показники реакції трансестерифікації при зменшенні споживання енергії і часу реакції. Ультразвукове перемішування в певних умовах здатне викликати ефективно емульгування і збільшити швидкість масообміну між реакційними сполуками. Таким чином, швидкості реакції в ультразвукових умовах можуть бути на порядок вищі, ніж швидкості реакції в умовах звичайного перемішування [63–65].

Hingu і Rathod вивчали синтез біодизелю з відпрацьованої олії для смаження з використанням ультразвукових реакторів. В їх роботі показано важливу роль ультразвукового поля в створенні ефективного емульгування і масопереносу, що дозволило значно збільшити швидкість утворення естерів жирних кислот. Однак масштабування технологічного обладнання є основною перешкодою для впровадження ультразвукової технології. Тому, важливою є оптимізація процесу трансестерифікації за допомогою потенційної технології, яка б забезпечила високу швидкість реакції з високим виходом кінцевих продуктів [66]. Перспективним є застосування в процесах трансестерифікації гідродинамічної кавітації, яка дозволяє вести реакцію в «м'яких» умовах. Даний метод генерації кавітації є енергоефективним, простим і дешевим, а також дозволяє відносно легко масштабувати технологічний процес [67].

Автори праці [68] показали, що акустична та гідродинамічна кавітація є ефективним засобом для посилення естерифікації жирних кислот соєвої олії. Реакцію вели при температурі 40 °C та молярному співвідношенні метанолу до олії – 6 : 1, в якості каталізатора використовували сульфатну кислоту, при цьому на реакційну суміш діяли ультразвуком з частотою 20 кГц. Приблизно за 15 хвилин реакції було досягнуто 99,4 % перетворення жирних кислот у метилові естери.

Saka та ін. досліджували трансестерифікацію тригліцеридів, каталізовану ліпазою при використанні ультразвукового опромінення. В якості каталізатора використовували фермент «Novozyme 435» з вмістом 8

мас. %. Процес проводили за таких умов: при мольному співвідношенні пропанол : олія – 3 : 1, температурі реакції 40 – 45 °С та потужності ультразвукового випромінювання 100 Вт з частотою 28 кГц. Протягом 50 хвилин реакції було досягнуто майже 95 % виходу пропілових естерів жирних кислот, що на 10,4 % більше, ніж при трансестерифікації з механічним перемішуванням. Також застосування ультразвуку сприяє зменшенню кількості ліпази та часу реакції [69].

В літературі також описано, застосування ультразвуку в процесі трансестерифікації олії ятрофи метанолом. Kumar та ін. за 30 хв реакції трансестерифікації в полі ультразвукового випромінювання (амплітуда 50 % (100 Вт/м³) і цикл 0,7 с.) досягли приблизно 85 % конверсії олії. Як каталізатор реакції використовували іммобілізовану ліпазу (*Chromobacterium viscosum*), вміст каталізатора становив 5 мас.%, а мольний надлишок метанолу до олії – 4 : 1. У цьому випадку повідомлялося про більш високі виходи біодизеля, порівняно з традиційним перемішуванням, хоча і за рахунок вищих енергозатрат та більш тривалого часу реакції [70].

У роботі [71] описується виробництво біодизельного палива з відпрацьованої фритюрної олії з використанням гідродинамічного кавітаційного реактора. При оптимальних умовах процесу – мольному співвідношенні метанолу до олії – 4,5 : 1 і концентрації каталізатора (KOH) 0,55 мас. %, за 20 хвилин досягнуто 93,9 % конверсії тригліцеридів. Варто зазначити, що за тих же умов при веденні реакції в звичайному реакторі з мішалкою за 1 год досягнуто 88,5 % конверсії тригліцеридів. Також після завершення трансестерифікації в кавітаційному реакторі кількість проміжних продуктів – дигліцеридів і моногліцеридів в реакційній суміші, була значно меншою, що дозволило полегшити розділення метилового і гліцеринового шарів.

Manickam та співавтори використовували ультразвуковий реактор комбінованої частоти (28–40–70 кГц) для інтенсифікації реакції трансестерифікації пальмової олії метанолом у присутності оснóвного

катализатора (KOH), з метою зменшення часу реакції, мольного надлишку спирту та збільшення виходу біодизелю. Авторами помічено, що ефекти від застосування ультразвуку були кращими в реакторі з комбінацією трьох різних частот, порівняно з дво- та одночастотними. Максимальний вихід біодизелю, отриманий за допомогою методу потрібної частоти, при мольному співвідношенні метанол : олія – 3 : 1 та вмісті катализатора 1 мас. % становив 93 %, порівняно з 75 % виходу естерів при звичайному перемішуванні реакційної суміші. Також застосування ультразвукового реактора дозволило значно зменшити час реакції трансестерифікації – з трьох годин до 15 хв. Результати цього дослідження підтверджують, що використання ультразвукового опромінення позитивно впливає на протікання реакції трансестерифікації [72].

В роботі [73] досліджувався вплив ультразвукового випромінювання на трансестерифікацію відпрацьованої бавовняної олії в присутності гетерогенного катализатора CaO. Оптимальними умовами реакції були: мольне співвідношення метанол : олія – 10,9 : 1, вміст катализатора 0,96 мас. %, та температура реакції біля 48 °C. За таких умов досягнуто більше 96 % виходу метилових естерів жирних кислот. Авторами також показано 1,5–1,7 разове зменшення енергії активації реакції трансестерифікації проведеної при постійній дії ультразвуку, порівняно з реакцією, де використовували механічне перемішування.

Hingu та ін. проводили трансестерифікацію використаної фритюрної олії метанолом у присутності гідроксиду калію за допомогою низькочастотного ультразвукового реактора (20 кГц). Процес вели за 6-кратного мольного надлишку спирту, концентрації катализатора 1 мас.% та температурі 45 °C. Потужність ультразвукового пристрою становила 200 Вт, а час опромінення 40 хв. Ефективність використання ультразвуку було порівняно із звичайним механічним перемішуванням при 1000 об/хв. Показано що використання ультразвуку дозволяє досягти 89,5 % виходу метилових естерів, що на 32 %

більше, порівняно з механічним перемішуванням реакційного середовища [66].

В роботі [74] порівнювали ефекти пульсуючої обробки реакційного середовища ультразвуком (5 с вкл. / 1 с викл.) та безперервної обробки при трансестерифікації відпрацьованої рослинної олії. Показано, що вихід біодизеля при пульсуючій та безперервній обробці ультразвуком становив 98% та 93,5% відповідно.

В літературі також описано застосування ультразвуку для синтезу біодизелю з використанням фритюрної олії, як вихідної сировини, шляхом її трансестерифікації метанолом у присутності гетерогенного оксиду кальцію (CaO) як каталізатора. При мольному співвідношенні метанол : олія – 8 : 1, вмісті каталізатора 0,2 мас. % та постійній дії ультразвукового випромінювання за температури 55 °С, досягнуто 68,6 % виходу метилових естерів жирних кислот [75].

Chuah та ін. досліджували інтенсифікацію синтезу біодизелю трансестерифікацією відпрацьованої пальмової олії в присутності лужного каталізатора. При проведенні реакції в гідродинамічно-кавітаційному реакторі за 15 хв досягнуто 98,1 мас. % перетворення тригліцеридів, при таких параметрах процесу: молярне співвідношення метанолу до олії – 6 : 1, вміст каталізатора 1 мас.%, а температура реакції – 60 °С [76]. Подібним чином автори роботи [77] досліджували процес отримання біодизелю трансестерифікацією рослинної олії (Thumba) метиловим спиртом. Використовуючи гідродинамічну кавітацію, вони протягом 30 хв досягли 80 % виходу естерів жирних кислот при мольному співвідношенні метанол : олія – 4,5 : 1.

В роботі [78] досліджували отримання етилових естерів із соєвої олії та етанолу в присутності NaOH, застосовуючи ультразвук. Реакцію проводили за атмосферного тиску і температури навколишнього середовища. Максимальний вихід етилових естерів жирних кислот через 30 хвилин

реакції становив 91,8% при мольному співвідношенні спирту до олії – 10,2 : 1, та масовому співвідношенні каталізатора до олії – 0,0035 : 1.

Автори праці [79] застосовували ультразвук в режимі пульсацій при трансестерифікації соєвої олії етанолом, каталізованої сумішшю ліпаз (75 % Novozym 435; 10 % Lipozyme TL-IM; і 15 % Lipozyme RM-IM). Реакцію вели за таких умов: концентрація ферменту складала 15 % від маси олії, молярне співвідношення етанол : олія – 3 : 1, амплітуда ультразвуку – 30 %, робочий цикл – 50 % , імпульс – 15 с. Поєднання механічного перемішування та ультразвуку не приводило до збільшення виходу естерів, порівняно з застосуванням тільки ультразвуку. Запропонована комбіліпаза давала вихід етилових естерів 75 %, за 5 год реакції з ультразвуковою обробкою в режимі пульсацій.

Leadbeater та співавтори досліджували застосування ультразвуку в процесі отримання бутилових естерів жирних кислот у присутності H_2SO_4 як каталізатора. Проведення реакції при 120 °C з концентрацією кислоти 5 мас. % в реакційній суміші та при мольному співвідношенні бутанол : олія – 6 : 1 дозволило досягти 93 % виходу бутилових естерів [80].

Отже, застосування ультразвукового випромінювання є ефективним механізмом, що за рахунок інтенсифікації процесу перемішування реакційного середовища забезпечує збільшення виходу естерів жирних кислот, скорочення часу реакції трансестерифікації та спрощення стадії розділення продуктів. Проте на даний час в науковій літературі мало публікацій присвячених застосуванню ультразвуку в процесах трансестерифікації в присутності гетерогенних каталізаторів. Тому дослідження впливу УЗ випромінювання на технологічні показники реакції трансестерифікації в присутності гетерогенних каталітичних систем є перспективним напрямком наукових досліджень.

1.5 Методи приготування гетерогенних каталізаторів на основі оксидів металів

У літературі описано кілька методів приготування твердих оксидних каталізаторів для процесу трансестерифікації. Ці методи включають: термічну попередню обробку, гідротермальний синтез, фізичне перемішування, просочення та осадження.

Dossin та ін. здійснювали обробку порошкоподібного MgO сухим азотом при 700 °C протягом 12 год з метою видалення адсорбованого CO₂ та води і запобігання контакту з навколишнім повітрям. Підготовлений каталізатор виявився активним для трансестерифікації етилацетату метанолом [81].

Leclercq та співавтори показали, що трансестерифікацію ріпакової олії метанолом можна ефективно проводити на оксиді магнію зі збільшеною площею поверхні (300 м²/г). Для досягнення високої конверсії олії і виходу метилових естерів жирних кислот, використовували MgO, отриманий прожарюванням його гідроксиду при 550 °C [82].

В роботі [83] досліджували трансестерифікацію соєвої олії у присутності каталізатора Ba–ZnO. Результати показали, що з підвищенням температури прожарювання з 400 °C до 600 °C, основність каталізатора зростала, що приводило до підвищення конверсії олії. Однак при температурах прожарювання вище 600 °C навпаки спостерігалось зниження основності каталізатора Ba–ZnO, і відповідно, конверсії соєвої олії.

Наноструктури ZnO синтезували у надкритичній воді простим гідротермальним методом, використовуючи проточний експериментальний апарат з KOH та водними розчинами Zn(NO₃)₂ при температурі 400 °C та тиску 30 МПа. Попереднє нагрівання та змішування розчинів грало важливу роль і призводило до різниці морфологій отриманих кристалів. Попередній нагрів розчинів Zn(NO₃)₂ дозволяв отримати наноструктури ZnO з середніми параметрами довжина/ширина 230/38 нм [84].

Veriansyah та ін. [85] також досліджували безперервний гідротермальний синтез модифікованих деканоєвою та олеїною кислотою наночастинок ZnO надкритичним метанолом. При використанні надкритичної води були отримані наноструктури із чіткими гранями, тоді як використання надкритичного метанолу дозволило отримати частинки сферичної форми діаметром 130 – 360 нм. При використанні поверхневих модифікаторів, первинні частинки діаметром 7 – 13 нм вільно агрегувались і утворювали вторинні частинки діаметром 25 – 100 нм. Площа поверхні ZnO зросла з 0,7 м²/г до 36 м²/г за рахунок зменшення розміру частинок, при використанні великої кількості модифікатора поверхні (молярне співвідношення поверхневого модифікатора до Zn(NO₃)₂ становило 30 : 1).

В роботі [86] оксид цинку, отриманий термічним розкладанням оксалату цинку, був просочений різною кількістю оксиду кальцію та використаний як гетерогенний каталізатор для процесів трансестерифікації. Цей каталізатор CaO/ZnO, що містив 16 мас.% CaO, був активований термічною обробкою при 800 °C та забезпечував вихід метилових естерів жирних кислот більше 90 %. Реакцію трансестерифікації вели 2 год, мольне співвідношення метанол : олія становило 12 : 1, а вміст каталізатора в реакційній суміші – 1,3 мас. %.

Yang та Xie показали, що каталізатор SrO/ZnO, який отримували методом просочення оксиду цинку нітратом стронцію Sr(NO₃)₂ з концентрацією 2,5 ммоль/г та подальшим прожарюванням протягом 5 год при температурі 600 °C, можна ефективно використовувати для трансестерифікації соєвої олії метанолом. Максимальна конверсія метилових естерів 94,7% була досягнута з використанням молярного співвідношення метанол : олія – 1 : 12 та вмісту каталізатора 5 мас. % за 5 год реакції. Автори зазначали, що SrO, отриманий в результаті термічного розкладу Sr(NO₃)₂ при високих температурах прожарювання, був основною каталітично активною речовиною. Однак після закінчення реакції використаний каталізатор повністю дезактивувався і не міг бути використаний повторно в процесі трансестерифікації [87].

Автори праці [88] готували тверді основні каталізатори шляхом осадження CaO на Fe₃O₄ в присутності Na₂CO₃ та NaOH як осаджувачів. При прожарюванні утворювався Ca₂Fe₂O₅, який виявляв високу каталітичну активність в процесі трансестерифікації. Також було встановлено, що каталітична активність каталізаторів, які отримували прожарюванням Ca(OH)₂-Fe₃O₄, виявилась вищою, ніж активність каталізаторів, отриманих прожарюванням CaCO₃-Fe₃O₄. Крім того, автори зазначили, що при співвідношенні Ca²⁺ : Fe₃O₄ – 7 : 1 досягається найвища активність каталізатора. При мольному співвідношенні метанол : олія – 15 : 1, вмісті каталізатора 2 мас. % та температурі 70 °C за 80 хв реакції трансестерифікації, каталізованої цією каталітичною системою, конверсія тригліцеридів досягала 95 %, а за 4 год реакції – конверсія становила вже 99 %.

1.6 Застосування продуктів реакції трансестерифікації

Основними продуктами реакції трансестерифікації тригліцеридів є естери жирних кислот та гліцерин. Найбільш перспективним є застосування продуктів трансестерифікації рослинних олій в технічних сферах. При цьому вимоги до чистоти одержуваних естерів жирних кислот є дещо нижчими, що особливо актуально при їх виробництві з відпрацьованих олій. Метиліві і етилові естери жирних кислот найчастіше застосовують в якості біодизельного палива.

Серед відносно нових сфер застосування можна відзначити використання естерів жирних кислот в якості пластифікаторів та регуляторів в'язкості при виробництві полівінілхлориду. Вони можуть замінити значну частку естерів фталевої кислоти при виробництві ПВХ, які володіють досить сильною токсичністю і канцерогенністю [89].

Також в хімічній промисловості з продуктів реакції трансестерифікації отримують різні хімічні речовини, що мають високу практичну цінність: жирні спирти, алканоаміди, та поліестери сахарози. Жирні спирти

використовують у фармації і косметології, при виробництві паливо-мастильних матеріалів та пластифікаторів, алканоаміди – в якості нейтральних поверхнево активних речовин, інгібіторів корозії, пластифікаторів та емульгаторів [19].

В роботі [90] показано можливість промислового використання естерів жирних кислот в якості поверхнево активних речовин в процесі обробки подрібненого вулканізату при переробці гумових відходів.

Використання естерів жирних кислот для косметичних і медичних цілей вимагає використання чистих рослинних олій при їх виробництві. Очищені естери жирних кислот застосовуються в якості емульгаторів для кремів і миючих засобів. Також вони можуть застосовуватися в якості екстрагентів для вилучення ліпофільних біологічно-активних компонентів з рослинної сировини [91].

У роботах [92,93] показано, що етилові естери ліноленової кислоти, одержувані з олій, що містять високу частку поліненасичених жирних кислот, можуть успішно застосовуватися для лікування і профілактики серцево-судинних захворювань. Застосування етилових ефірів поліненасичених жирних кислот не тільки знижувало прояв симптоматики серцево-судинних захворювань, але і сприяло зменшенню загальної смертності.

В літературі описано можливість застосування бутилових естерів жирних кислот, в якості добавок при дистиляції нафти, які забезпечують збільшення виходу дистилятів [94]. Також відоме їх застосування при виробництві автомобільних ґрунтів, лако-фарбових виробів та шпаклівок [95]. Бутилові естери володіють добрими змащуючими властивостями, тому в вони використовуються для покращення експлуатаційних характеристик моторних олів [96].

Гліцерин, як побічний продукт реакції трансестерифікації знайшов своє застосування в багатьох сферах промисловості: у фармації при виробництві ліків, у харчовій промисловості, при виробництві косметичних засобів, у

хімічній промисловості його використовують при виробництві вибухових речовин, фарб та лаків, пластичних мас. Гліцерин низької якості також використовують в якості палива для котлів [22][97].

РОЗДІЛ 2

РЕЧОВИНИ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУВАЛИСЬ В ДОСЛІДЖЕННЯХ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ І АНАЛІЗІВ

2.1 Фізико-хімічні характеристики об'єктів досліджень

При дослідженні процесу трансестерифікації рослинних олій спиртами C_2 та C_4 застосовували такі реагенти та матеріали:

Сировина:

- 1) Олія соняшникова (ДСТУ 4492:2005) рафінована марка «п», а також відпрацьована олія, осушена та відфільтрована.
- 2) Олія ріпакова (ДСТУ 8175:2015) нерафінована.
- 3) Олія лляна (ДСТУ ISO 150-2002) нерафінована.
- 4) Спирт етиловий (ДСТУ 4222:2003), обезводнений сульфатом магнію.
- 5) Бутан-1-ол (ГОСТ 6006-78), марка «ч.д.а».
- 6) Олеїнова кислота (ДСТУ 4830:2007) марка "б".

Основні продукти реакції трансестерифікації: етилові та бутилові естери НЖК, гліцерин.

Каталізатори процесу трансестерифікації: ZnO, NiO, CuO, FeO, SnO₂, Co₂O₃, MnO, Cr₂O₃, Al₂O₃, MgO, PbO, Zn(OH)₂ і Sn(OH)₂. Усі перелічені оксиди металів використовували в дослідженнях у формі дрібнодисперсного порошку, а CuO застосовували також і у вигляді гранул розміром 3–5 мм. Детальні характеристики досліджуваних каталізаторів наведено в табл. 2.10.

Допоміжні речовини та матеріали:

NaOH (ГОСТ 4328-77) – стандарт-титр 0,1 н, використовували для визначення кислотного числа.

MgSO₄ (ГОСТ 4523-77) – як реагент для осушування етанолу.

Фенолфталеїн (ГОСТ 5850-72) – марка ч.д.а., використовували у вигляді розчину 1 % фенолфталеїну в 50 % спиртовому розчині.

Циклогексанол (C₆H₁₂O) (ТУ 2632-185-44493179-2014) – марка «ч.д.а», для приготування калібрувальних сумішей для хроматографічного аналізу.

Таблиця 2.1 – Жирнокислотний склад рослинних олій, мас. % [98,99].

Олія	Соняшникова	Ріпакова	Ляна
Жирні кислоти	Вміст кислот в олії, мас. %		
Олеїнова (C 18:1)	28,22	58,4	19,33
Лінолева (C 18:2)	60,25	22,3	15,63
Ліноленова (C 18:3)	0,06	13,2	53,25
Ерукова (C 22:1)	–	0,3	–
Міристинова (C 14:0)	0,08	–	0,05
Пальмітинова (C 16:0)	6,83	5,2	6,14
Стеаринова (C 18:0)	3,17	0,5	5,23
Арахінова (C 20:0)	0,22	–	–
Бегенова (C 22:0)	0,84	–	0,1

Олія соняшникова – безбарвна, масляниста рідина, нерозчинна у воді, добре розчинна у діетиловому естері, хлороформі, важко розчинна в етанолі.

Для дослідження реакції трансестерифікації ТГ спиртами C₂, C₄ використовували рафіновану соняшкову олію марки «п» та відпрацьовану соняшкову олію з фритюру, яку попередньо осушували та відфільтровували.

Таблиця 2.2 – Фізичні властивості соняшникової олії

Параметр	Розмірність	Числове значення
Густина	г/см ³	0,92
Кислотне число	мг КОН/г	0,25 – 0,6
Температура кипіння	°С	227–234
Температура застигання	°С	-20
Кінематична в'язкість	мм ² /с	61,6
Питома теплоємність	Дж/(кг·К)	3042,4

Олія ріпакова – жовтувата масляниста рідина, нерозчинна у воді та важкорозчинна в етанолі. Її застосовують при виробництві оліфи, мила, в текстильній промисловості, в технічних цілях в якості паливо-мастильного матеріалу. В дослідженнях використовували нерафіновану ріпакову олію.

Таблиця 2.3– Фізичні властивості ріпакової олії

Параметр	Розмірність	Числове значення
Густина	г/см ³	0,915
Кислотне число	мг КОН/г	≤ 6
Температура кипіння	°С	240
Температура застигання	°С	-19
Кінематична в'язкість	мм ² /с	68,6

Олія лляна – жовтувато-коричнева масляниста рідина, нерозчинна у воді та важкорозчинна в етанолі. Досліди проводили з нерафінованою лляною олією.

Таблиця 2.4 – Фізичні властивості лляної олії

Параметр	Розмірність	Числове значення
Густина	г/см ³	0,925
Кислотне число	мг КОН/г	≤ 3,5
Температура кипіння	°С	107
Температура застигання	°С	-16
Кінематична в'язкість	мм ² /с	48,4

Етанол (C₂H₅OH) – безбарвна, легкозаймиста рідина з характерним запахом, легко розчиняється у воді, естерах та більшості органічних розчинниках. Широко використовується в харчовій промисловості, медицині, фармації та в косметології.

Таблиця 2.5– Фізичні властивості етилового спирту

Параметр	Розмірність	Числове значення
Молярна маса	г/моль	46,068
Густина	г/см ³	0,789
Температура плавлення	°С	- 114,14
Температура кипіння	°С	117,7
Питома теплоємність	Дж/(кг·К)	2443,5
Показник заломлення		$n^D = 1,3611$

Бутан-1-ол (C₄H₉OH) – безбарвна в'язкувата рідина з запахом сивушного масла. Відомі кілька ізомерних форм:

- *n*-бутанол CH₃(CH₂)₃OH,
- ізобутанол (CH₃)₂CHCH₂OH,
- *трет*-бутанол (CH₃)₃COH.

Добре змішується з органічними розчинниками, з водою утворює азеотроп 42,5 мас. % з температурою кипіння 97,7 °С. Всі ізомери бутанолу отруйні для людини. При певних концентраціях здатен викликати запалення рогівки ока.

Таблиця 2.6 – Фізичні властивості бутан-1-олу

Параметр	Розмірність	Числове значення
Молярна маса	г/моль	74,123
Густина	г/см ³	0,81
Температура спалаху в закритому тиглі	°С	34
Температура плавлення	°С	- 90,2
Температура кипіння	°С	117,7
Розчинність у воді (при 25°С)	г/г	7,9 : 100
Питома теплоємність	Дж/(кг·К)	3404,1

Олеїнова кислота ($C_{17}H_{33}COOH$) – безбарвна масляниста рідина, без запаху, нерозчинна у воді але добре розчинна в органічних розчинниках. Олеїнова кислота застосовується в харчовій промисловості, при виробництві ароматизаторів, в якості пластифікатора целюлози, при виробництві лаків, оліф, емульгаторів.

Таблиця 2.7 – Фізичні властивості олеїнової кислоти

Параметр	Розмірність	Числове значення
Молярна маса	г/моль	282,46
Густина	г/см ³	0,895
Температура спалаху в закритому тиглі	°С	189
Температура плавлення	°С	16,3
Температура кипіння	°С	360
Показник заломлення $n^D = 1,463$		

Етиллінолеат (етиловий естер лінолевої кислоти, $C_{20}H_{36}O_2$) – світло-жовта масляниста рідина, розчинний у спиртах, нерозчинний у воді. Етиллінолеат застосовують як компонент біопалива, у виробництві, фарб, мила, ПАР, а також як складник синтетичних мастил.

Таблиця 2.8 – Фізичні властивості етиллінолеату

Параметр	Розмірність	Числове значення
Молярна маса	г/моль	308,5
Температура плавлення	°С	-32
Температура кипіння	°С	224
Температура спалаху	°С	113
Густина	г/см ³	0,876
Показник заломлення $n^D = 1,455$		

Бутиллінолеат (бутиловий естер лінолевої кислоти, $C_{22}H_{40}O_2$) – світло-жовта масляниста рідина зі слабким запахом, розчинний у спиртах, нерозчинний у воді. Бутилолеат застосовують як компонент біодизельного пального та при пластифікації полівінілхлориду або його співполімерів.

Таблиця 2.9 – Фізичні властивості бутиллінолеату

Параметр	Розмірність	Числове значення
Молярна маса	г/моль	336,6
Температура плавлення	°C	-26,4
Температура кипіння	°C	228
Температура спалаху	°C	180
Густина	г/см ³	0,88

Гліцерин ($C_3H_8O_3$) – прозора в'язка неотруйна рідина, без запаху, солодкувата на смак. Гліцерин добре розчинний у воді, етанолі, мало розчинний в ацетоні та практично нерозчинний в естерах і оліях. Його широко використовують у фармації та при виробництві парфумів, у харчовій промисловості, при виробництві гум, барвників та чорнил, емульгаторів, та багатьох інших матеріалів.

Таблиця 2.10 – Фізичні властивості гліцерину

Параметр	Розмірність	Числове значення
Молярна маса	г/моль	92,09
Густина	г/см ³	1,261
Температура плавлення	°C	17,8
Температура кипіння	°C	290
Температура спалаху	°C	150
Показник заломлення $n^D = 1,474$		

Таблиця 2.11 – Фізичні властивості оксидів металів, що використовувалися в дослідженнях

	Стандарт	Молярна маса, г/моль	Температура плавлення, °С	Густина, г/см ³	Розчинність	
					вода	кислоти
ZnO	марка «ч» ГОСТ 10262-73	81,38	1975	5,61	–	+
NiO	ГОСТ 4331-78	74,69	1955	6,72	–	+
CuO	ГОСТ 16539-79	79,55	1446	6,31	–	+
FeO	марка «ч» ТУ 6-09-1404-76	71,84	1377	5,75	–	+
SnO ₂	марка «ч» ГОСТ 22516-77	150,71	1630	6,95	–	+
Co ₂ O ₃	марка «ч» ГОСТ 4467-79	165,86	895	5,18	–	+
MnO	ГОСТ 4470-79	70,94	1569	5,18	–	+
Cr ₂ O ₃	ГОСТ 2912-79	151,99	2275	5,22	–	–
Al ₂ O ₃	ГОСТ 8136-85	101,96	2044	3,99	–	–
MgO	марка «ч» ГОСТ 4526-75	40,30	2825	3,58	–	+
PbO	ГОСТ 5539-73	223,20	886	9,45	–	+

2.2 Методики проведення досліджень

Дослідження процесу трансестерифікації рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами проводили за стаціонарних умов на лабораторній установці, схема якої наведена на рис.2.1.

Вона складається з електромагнітної мішалки 1, скляного реактора з сорочкою 2, термостата з автоматичним регулюванням температури 3, зі зворотнього холодильника 4, магніостріктора 5 та блоку управління ультразвуком 6, а також з термопарі 7, яка служить для контролю температури всередині реактора.

Дослід вели наступним чином: в реактор завантажували олію та спирт в розрахункових кількостях, після чого включали магнітну мішалку, термостат та подавали воду в зворотній холодильник. Швидкість обертання мішалки

при перемішуванні реакційної суміші становила ~ 500 об/хв. Після встановлення заданої температури реагентів у реактор вносили необхідну кількість каталізатора. Цей момент і вважали початком реакції.

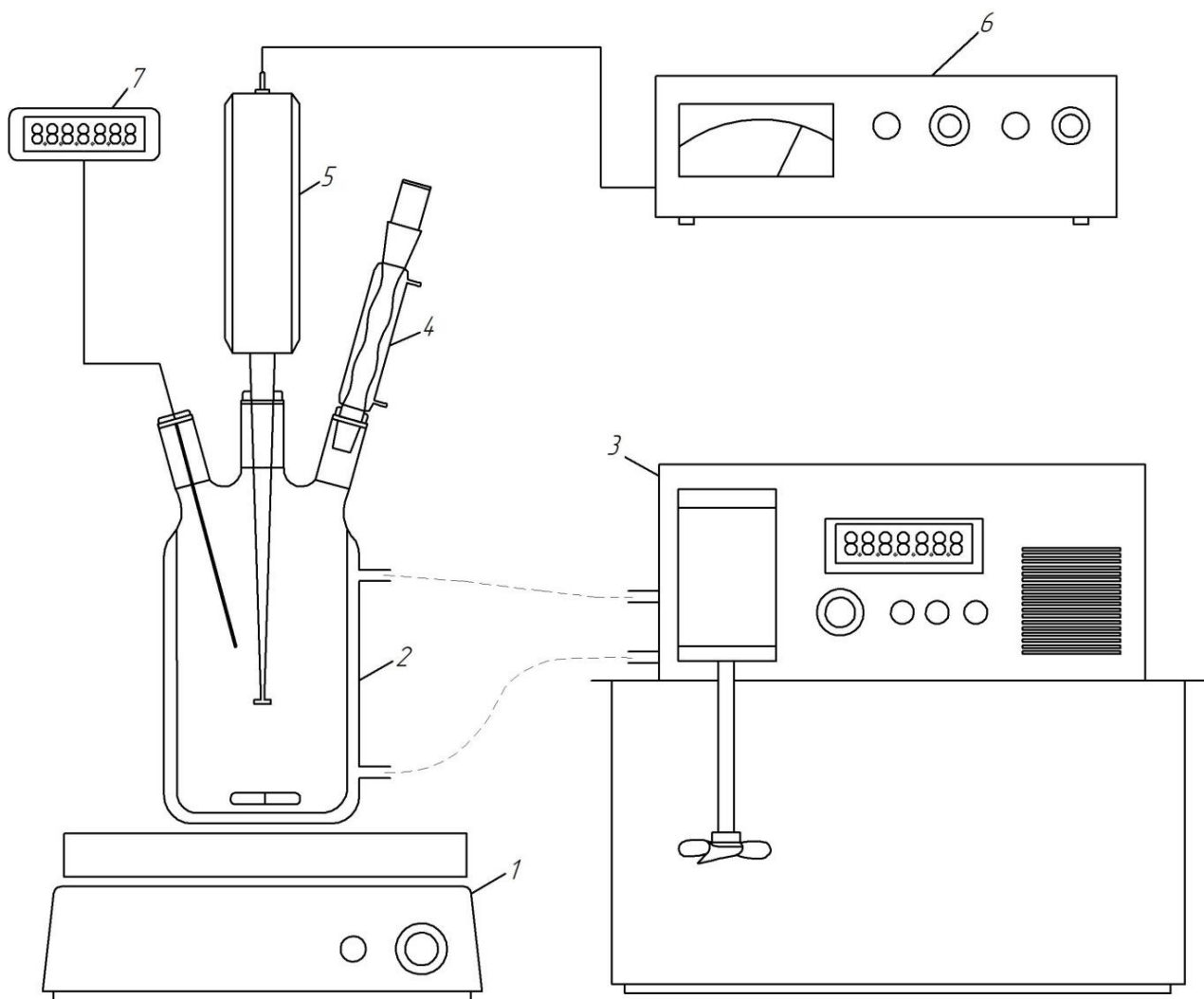


Рис. 2.1 – Схема лабораторної установки для дослідження реакції трансестерифікації ТГ рослинних олій спиртами C_2, C_4 .

1 – електромагнітна мішалка, 2 – реактор, 3 – термостат, 4 – зворотній холодильник, 5 – магнітостріктор, 6 – електронний блок управління УЗ, 7 – термомара.

При дослідженні впливу ультразвуку на процес трансестерифікації після внесення каталізатора додатково вмикали УЗ обладнання та проводили обробку реакційної суміші протягом усього часу реакції. В дослідженнях використовували генератор УЗ коливань УЗДН-2Т, номінальна потужність УЗ випромінювання становила 400 Вт, а частота коливань – 22 кГц.

Після початку реакції кожних 30 хв з реактора відбирали проби реакційної суміші по 1-2 мл. Відібрані проби зважували та хроматографічно визначали вміст спирту в реакційній суміші, за яким розраховували конверсію ТГ.

Після закінчення реакції продукти трансестерифікації зважували, відфільтровували від каталізатора, та для окремих експериментів визначали їх кислотне число.

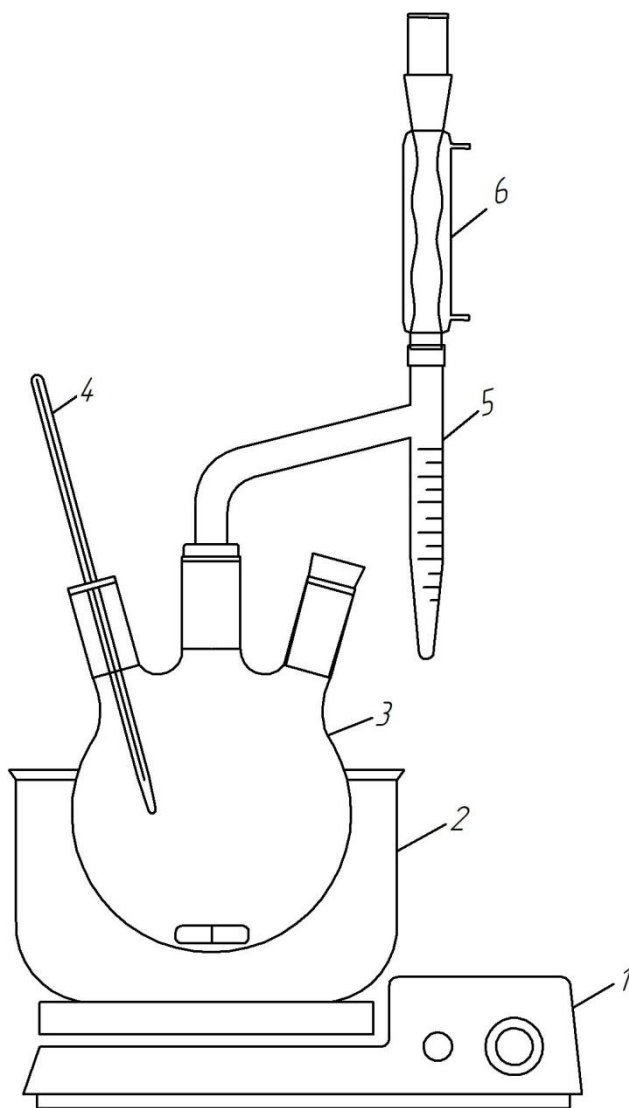


Рис. 2.2 – Схема лабораторної установки для дослідження реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом в нестаціонарних умовах.

1 – електромагнітна мішалка з підігрівом, 2 – гліцеринова баня, 3 – тригорла колба, 4 – термометр, 5 – насадка Діна-Старка, 6 – зворотній холодильник.

За такою ж методикою проводили дослідження кінетики реакції між олеїною кислотою та бутиловим спиртом, проведеної в стаціонарних умовах. За винятком того, що проби реакційної суміші відбирали з реактора кожних 15 хв, а замість хроматографічного визначення вмісту спирту визначали кислотне число кожної окремої проби.

Дослідження кінетики реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у нестаціонарних умовах, з відгонкою азеотропу спирт – вода здійснювали на лабораторній установці, зображеній на рис. 2.2. Вона складалася з магнітної мішалки з підігрівом 1, гліцеринової бані 2, круглодонного тригорлого реактора 3, термометра 4, пастки Діна-Старка 5 та зворотного холодильника 6.

В реактор завантажували розрахункові кількості олеїнової кислоти та БС, після чого включали магнітну мішалку на ~ 500 об/хв та підігрів гліцеринової бані. Після нагріву реагентів до заданої температури у реактор вносили необхідну кількість порошкоподібного каталізатора. В цей момент засікали час початку реакції.

Після 360 хв реакції, процес зупиняли, зважували вміст колби та пастки Діна-Старка, відфільтровували каталізатор з реакційної суміші і визначали кислотне число продуктів реакції.

2.3 Методики проведення аналізів

2.3.1 Хроматографічний аналіз

Хроматографічний аналіз проб, відібраних під час реакції трансестерифікації ТГ рослинних олій етанолом та бутан-1-олом, здійснювали на газо-рідинному хроматографі «ЛХМ–80» з детектором за теплопровідністю за таких умов:

розміри колонки 3*2000 мм;

фаза: 5% Silicone SE31 на носію Chromaton N-AW;

газ-носій – гелій (об'ємна витрата – 3,0 дм³/год);

температура термостату колонок – 393 К;

температура детектора – 493 К;

температура випарника – 503 К;

струм детектора – 140 мА;

об'єм проби – 2 мкл.

Визначення вмісту спирту проводили методом абсолютного калібрування, який ґрунтується на використанні залежності висоти піку на хроматографі від кількості у суміші речовини, що визначається. Цю залежність визначали за калібрувальними сумішами відповідних спиртів чистотою > 98 % та циклогексанолу (ЦОН).

Вміст спирту визначали за формулою:

$$C = K \cdot H, \quad (2.1)$$

де C – концентрація спирту в калібрувальній суміші, %,

H – висота піку на хроматографі, мм;

K – калібрувальний коефіцієнт

Нижче наведена методика приготування калібрувальних сумішей для визначення вмісту бутан-1-олу в реакційній суміші.

Для приготування калібрувальних сумішей використовували бутан-1-ол (марка «ч.д.а») та циклогексанол (марка «ч.д.а»). Концентрацію БС визначали як:

$$C_{БС} = \frac{g_{БС}}{g_{БС} + g_{ЦОН}} \cdot 100\%. \quad (2.2)$$

де $g_{БС}$ – маса бутилового спирту в калібрувальній суміші, мг;

$g_{ЦОН}$ – маса циклогексанолу, мг.

Після внесення калібрувальних сумішей, для кожної з них за хроматограмами визначали висоти піків H , та будували графік залежності концентрації БС від висоти піка, рис. 2.3.

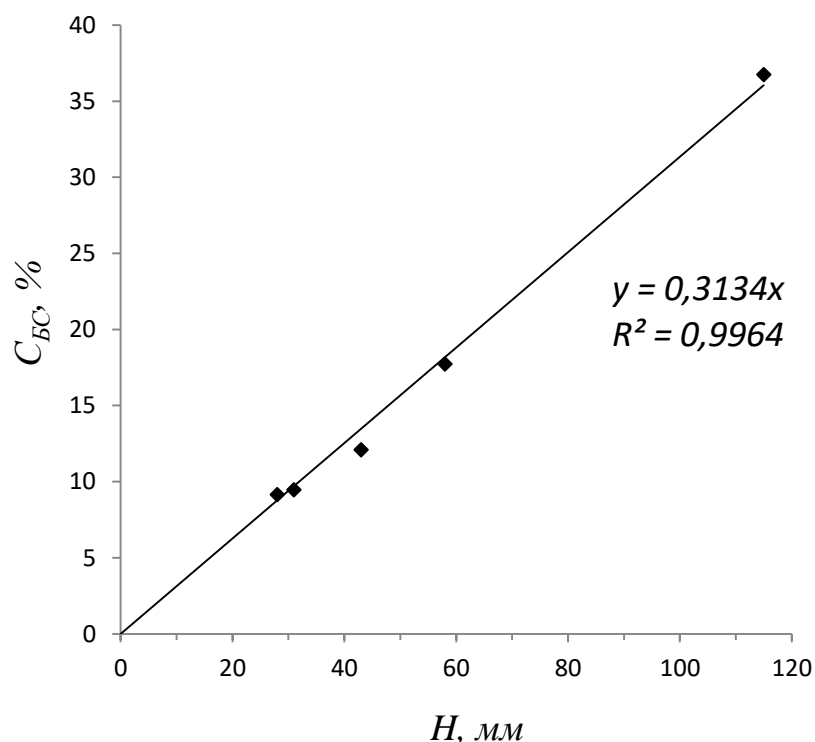


Рис. 2.3 – Залежність вмісту бутан-1-олу в суміші від висоти піку на хроматографі.

З рис. 2.3 за допомогою комп'ютерної програми Excel визначали тангенс кута нахилу прямої $C_{BC} - (H)$, який і буде калібрувальним коефіцієнтом для визначення вмісту бутан-1-олу в суміші $K = 0,3134$.

2.3.2 Визначення кислотного числа

Визначення кислотного числа (КЧ) проб, відібраних під час реакції трансестерифікації рослинних олій спиртами C_2 , C_4 та під час естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом здійснювали згідно ДСТУ 4350:2004 титриметричним методом з візуальною індикацією.

В конічну колбу (250 см^3) поміщували наважку аналізованої речовини масою 1–3 г. Потім наважку розчиняли в 50 см^3 ізопропанолу. До розчину додавали кілька крапель фенолфталеїну і отриманий розчин титрували 0,1 н розчином гідроксиду натрію. Титрування закінчували при появі слабо-рожевого забарвлення яке не зникало протягом 15 с.

Кислотне число розраховували за формулою:

$$KЧ = \frac{C_{NaOH} \cdot (V_n - V_0) \cdot 56}{m} \quad (2.3)$$

де C_{NaOH} – молярна концентрація розчину NaOH;

V_n – об'єм розчину NaOH, що витрачається на титрування аналізованої проби, мл;

V_0 – об'єм розчину NaOH, що витрачається на титрування контрольної проби, мл;

56 – молярна маса KOH, г/моль;

m – маса аналізованої речовини, г.

Для кожної проби робили по два титрування і загальне КЧ розраховували як середнє арифметичне двох паралельних аналізів.

2.3.3 Кондуктометричний аналіз

При дослідженні кінетики реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом визначали також електропровідність реакційних розчинів методом прямої кондуктометрії. Для вимірювання використовували кондуктометр ELWRO N5721M.

Для визначення константи детектора кондуктометра вимірювали питомий опір стандартного 0,1 М розчину KCl при 25°C. Відомо, що за цих умов питома електропровідність розчину KCl становить 0,01289 См/см. Константу детектора розраховують за формулою:

$$K = \chi_{KCl} \cdot \rho_{KCl}, \quad (2.4)$$

де χ_{KCl} – питома електропровідність розчину, См/см;

ρ_{KCl} – питомий опір розчину, Ом·см.

Вимірювання питомої електричної провідності досліджуваного розчину проводили наступним чином: мірний стаканчик ополіскують дистильованою водою та досліджуваним розчином електроліту, далі наливають у стаканчик 20 – 30 см³ проби реакційної суміші термостатують при кімнатній температурі та вимірюють опір ρ досліджуваного розчину.

Питому електропровідність розчину електроліту χ розраховують за формулою (2.5).

$$\chi = K \cdot \frac{1}{\rho}, \quad (2.5)$$

Для кожної проби проводили по три вимірювання, загальну електропровідність розраховували як середнє арифметичне цих аналізів.

2.4 Обробка експериментальних даних

Одним з найважливіших показників, що якісно та кількісно характеризують перебіг реакції трансестерифікації ТГ рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами є конверсія ТГ та початкова швидкість реакції. Варто зазначити, що конверсію олій визначали у перерахунку на тригліцериди кислот, що містяться в даних оліях.

Як уже зазначалося раніше, при відборі проб реакційної суміші хроматографічно визначали масову частку спирту в них. За формулою (2.6) розраховували масу спирту в реакційній суміші в момент відбирання проби.

$$m_{cn.} = \omega_{cn.} \cdot m_{p.c.}, \quad (2.6)$$

де $\omega_{cn.}$ – масова частка спирту в реакційній суміші в момент відбирання проби;

$m_{p.c.}$ – загальна маса реакційної суміші, г.

За початковою масою спирту та його масою в момент відбирання проби розраховували кількість моль прореагованого спирту як:

$$\nu_{cn.} = \frac{m_{cn.}^0 - m_{cn.}}{M_{cn.}} \quad (2.7)$$

де $m_{cn.}^0$ – маса спирту на початку реакції, г;

$M_{cn.}$ – молярна маса відповідного спирту, г/моль.

Далі згідно стехіометрії реакції трансестерифікації за формулою (2.8) розраховували кількість моль прореагованого тригліцериду:

$$\nu_{TG} = \frac{\nu_{cn.}}{3} \quad (2.9)$$

Початкову кількість моль ТГ розраховували як:

$$v_{TG}^0 = \frac{m_{ол.}}{(3 \cdot M_{к. сер.} + 38)} \quad (2.10)$$

де $m_{ол.}$ – маса олії, завантаженої в реактор, г;

$M_{к. сер.}$ – середня молярна маса кислот, що містяться в олії.

Конверсію ТГ розраховували як відношення кількості прореагованих тригліцеридів до їх початкової кількості:

$$K_{TG} = \frac{v_{TG}}{v_{TG}^0} \cdot 100 \quad (2.11)$$

Початкову швидкість реакції трансестерифікації розраховували як:

$$r = \frac{C_{TG}^0 \cdot K_{TG}}{\tau \cdot 100} \quad (2.12)$$

де C_{TG}^0 – початкова концентрація ТГ, моль/дм³;

τ – час відбирання першої проби, с.

При дослідженні кінетичних закономірностей реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом в стаціонарних умовах визначали:

- кислотне число проби реакційної суміші;
- молярну концентрацію ОК;
- конверсію ОК;
- енергію активації та передекспоненційний множник для реакції естерифікації ОК бутан-1-олом.

Кислотні числа проб реакційної суміші визначали за наведеною вище методикою і розраховували за формулою (2.3).

Молярну концентрацію ОК в реакційній суміші розраховували за формулою:

$$C_{OK} = \frac{C_{NaOH} \cdot (V_n - V_0) \cdot \rho_{p.c.}}{m} \quad (2.13)$$

де C_{NaOH} – концентрація розчину NaOH, моль/дм³;

V_n і V_0 – об'єм розчину лугу, що йде на відтитрування проб реакційної суміші та контрольної проби, см³;

$\rho_{p.c.}$ – середня густина реакційної суміші, г/см³;

m – маса наважки реакційної суміші, г.

Конверсію ОК розраховували як:

$$K_{OK} = \frac{KЧ_0 \cdot m_0 - KЧ \cdot m}{KЧ_0 \cdot m_0} \cdot 100 \quad (2.14)$$

де $KЧ_0$ – кислотне число реакційної суміші на початку реакції, мг КОН/г;

$KЧ$ – кислотне число продуктів реакції, мг КОН/г;

m_0 – маса суміші реагентів на початку реакції, г;

m – маса продуктів реакції, г.

Ефективні константи швидкості реакції розраховували графічно. Для цього будували кінетичні криві залежності $\ln(C_{OK}) - (\tau)$. За допомогою комп'ютерної програми Microsoft Excel визначали кут нахилу цих кривих, а за ним визначали ефективні константи швидкості реакції естерифікації ОК бутан-1-олом.

З графічної залежності $\ln(k) = f(T^{-1})$ за допомогою комп'ютерної програми Microsoft Excel визначали коефіцієнти $(-E/R)$ та $\ln(k_0)$ для рівняння Арреніуса:

$$\ln(k) = -E/R \cdot (T^{-1}) + \ln(k_0), \quad (2.15)$$

звідки розраховували значення енергії активації та передекспоненційні множники реакції естерифікації.

Конверсію олеїнової кислоти в процесі дослідження кінетичних закономірностей реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом в нестационарних умовах визначали за формулою (2.14).

Константи швидкості реакції естерифікації ОК бутан-1-олом в нестационарних умовах розраховували, за формулою:

$$k = \varepsilon \cdot k_0 \cdot e^{-E/(R \cdot T)}, \quad (2.16)$$

де k_0 та E – передекпоненційний множник та енергія активації реакції естерифікації ОК бутан-1-олом розраховані для стаціонарних умов за формулою (2.15)

ε – коефіцієнт, що враховує збільшення масової частки каталізатора при відгонці водно-бутанольної суміші.

Теоретично розраховану конверсію ОК для реакції її естерифікації бутан-1-олом в нестаціонарних умовах визначали як:

$$K_{OK}^{теор.} = \frac{C_{OK}}{C_{OK}^0} \cdot 100, \quad (2.17)$$

де C_{OK} – мольна концентрація ОК на 360 хв процесу, розрахована з виразу (4.2), моль/дм³;

C_{OK}^0 – початкова мольна концентрація ОК, моль/дм³.

РОЗДІЛ 3

ЗАКОНОМІРНОСТІ ЕТАНОЛІЗУ ТРИГЛЦЕРИДІВ РОСЛИННИХ ОЛІЙ У ПРИСУТНОСТІ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ

Вибір спирту, як реагенту для трансестерифікації рослинних олій має істотний вплив на техніко-економічні показники процесу, а також фізико-хімічні властивості продукції. Основні промислові методи отримання естерів жирних кислот засновані на застосуванні метилового спирту для трансестерифікації рослинних олій. Серед його основних переваг порівняно зі спиртами $C_2 - C_4$ є відносна дешевизна та «м'які» умови проведення процесу.

Проте, розглядаючи даний спирт в контексті розробки екологічно-чистої технології одержання естерів жирних кислот з мінімальною кількістю відходів, яку можна було б застосовувати у малих господарствах для забезпечення їх власних потреб у екологічно-чистому пальному, основним його недоліком є висока токсичність, що накладає свої вимоги до технологічного оформлення процесу.

Крім метанолу для трансестерифікації рослинних олій також використовують етиловий спирт, пропілові та бутилові спирти. Етанол виробляється з рослинної сировини і менш токсичний порівняно з метанолом. Однак він може містити значну кількість води, що може впливати на активність каталізатора, утворення побічних продуктів і на вихід етилових естерів. А також при етанолізі необхідний більший надлишок спирту на відміну від метанолізу та вищі температури для досягнення аналогічних виходів естерів [27].

Тому, в даному розділі досліджувався вплив на технологічні показники трансестерифікації рослинних олій таких факторів:

- вмісту та дисперсності каталізаторів;
- мольного співвідношення реагентів;
- вплив виду каталізатора;

- якості спирту та виду олії.

Результати попередніх досліджень залежності конверсії тригліцеридів від температури в процесі трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом вказують на те, що за атмосферного тиску, температурний максимум у реакції трансестерифікації обмежений температурою кипіння спирту [100].

Саме тому всі подальші дослідження здійснювали за температури близької, але не вищої за температуру кипіння спирту, який застосовували як реагент в процесі трансестерифікації тригліцеридів.

3.1 Вплив вмісту та дисперсності гетерогенних каталізаторів на показники трансестерифікації соняшникової олії етанолом

Вплив вмісту каталізатора – порошкоподібного оксиду цинку на показники реакції трансестерифікації ТГ соняшникової олії етанолом досліджено при температурі 348 К та мольному співвідношенні етанол : ТГ – 5,7 : 1. Тривалість процесу становила 150 хв, а вміст каталізатора в реакційній суміші змінювали в інтервалі 0,125 – 0,5 мас. % (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Вплив вмісту каталізатора ZnO на показники процесу трансестерифікації ТГ соняшникової олії етанолом. Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення спирт : ТГ – 5,7 : 1, тривалість процесу – 150 хв

Вміст каталізатора ZnO, % мас.	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $r \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)
	30 хв	150 хв	
0,125	39,3	78,3	1,75
0,25	85,0	99,1	3,78
0,33	69,7	94,8	3,10
0,375	57,5	88,2	2,56
0,5	36,8	73,2	1,64

На рис. 3.1 можна спостерігати екстремальну залежність конверсії ТГ від вмісту каталізатора в реакційній суміші у процесі трансестерифікації соняшникової олії етанолом. Причому дана залежність характерна як для початкової стадії реакції – на 30 хв процесу, так і для більш пізньої її стадії – на 150 хв.

Чітко виражений екстремум конверсії тригліцеридів, визначеної на 30 хв, спостерігається при вмісті оксиду цинку в реакційній суміші – 0,25 мас. %. А на 150 хв реакції найвища конверсія тригліцеридів досягається при вмісті каталізатора 0,25–0,33 мас. %.

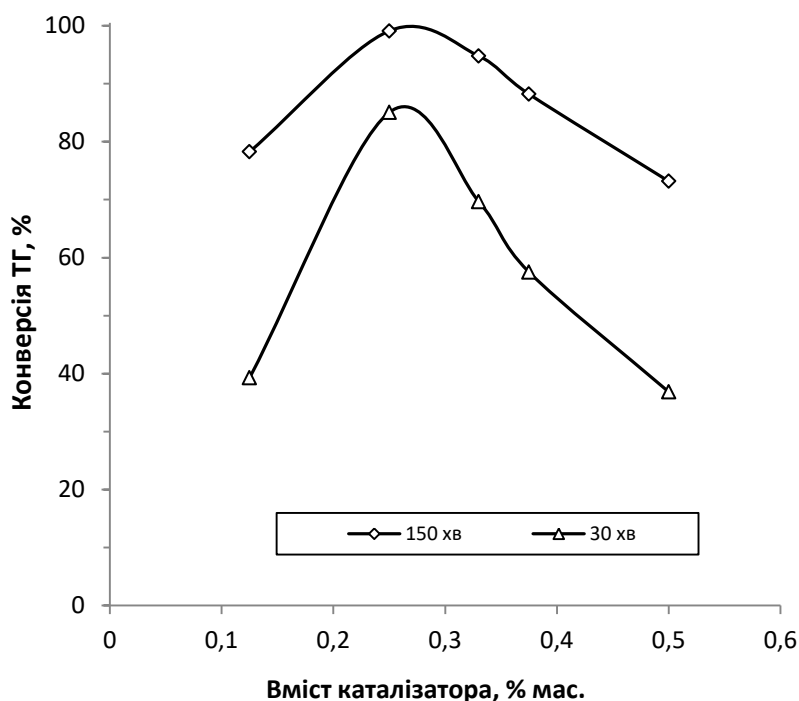


Рисунок 3.1 – Залежність конверсії ТГ від вмісту ZnO в реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом, температура реакції – 348 К, тривалість процесу – 150 хв, мольне співвідношення етанол : ТГ – 5,7 : 1

Як видно з табл. 3.1 значення початкової швидкості реакції трансестерифікації цілком корелюють з вище наведеними залежностями конверсії ТГ від вмісту каталізатора. Так, найвище значення початкової швидкості реакції $3,78 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) досягається при вмісті каталізатора

ZnO в реакційній суміші – 0,25 мас. %, а при збільшенні вмісту каталізатора до 0,33 мас. % і вище – початкова швидкість реакції зменшується.

Тому можна зробити висновок, що для реакції гетерогенно-каталітичної трансестерифікації соняшникової олії етиловим спиртом оптимальний вміст каталізатора оксиду цинку в реакційній суміші становить 0,25 мас. %.

Найбільш ймовірною причиною зниження конверсії тригліцеридів та зменшення початкової швидкості реакції трансестерифікації при збільшенні вмісту каталізатора понад оптимальне значення є зменшення діючого вмісту каталізатора за рахунок агрегації його частинок між собою в реакційній суміші [101]. Це в свою чергу призводить до зменшення загальної реакційної поверхні каталізатора і до часткового осідання частинок каталізатора на дні реактора за рахунок збільшення їх маси.

Вплив дисперсності оксиду металу на показники конверсії тригліцеридів соняшникової олії при її трансестерифікації етиловим спиртом. Як каталізатор використовували оксид купруму (II) в порошкоподібній формі та гранульований з розміром гранул 3-5 мм згідно ГОСТ 16539-79. Реакція тривала 150 хв, при температурі – 348 К та мольному співвідношенні етанол : ТГ – (3,8–5,7) : 1, вміст каталізатора в реакційній суміші змінювали в інтервалі 0,125 – 1,0 мас. %.

Як видно з табл. 3.2 при мольному співвідношенні реагентів – 3,8 : 1, використання в реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом порошкоподібного каталізатора CuO дозволяє досягти на 16,4% вищої конверсії ТГ на 30 хв та на 13,6 % більшої конверсії ТГ, досягнутої за 150 хв реакції, порівняно з каталізом гранульованим оксидом купруму (II) за тих самих умов проведення процесу.

Водночас, при каталізі порошкоподібним CuO, в більш як 1,5 рази збільшується також і початкова швидкість реакції трансестерифікації – з $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) до $2,20 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с).

Наведені на рис. 3.2а кінетичні залежності конверсії ТГ соняшникової олії в реакції її трансестерифікації етанолом тільки підтверджують той факт, що використання порошкоподібного оксиду купруму (II) порівняно з гранульованим дозволяє значно підвищити конверсію ТГ на всіх часових проміжках реакції.

Таблиця 3.2 – Вплив дисперсності оксиду купруму (II) на показники процесу трансестерифікації ТГ соняшникової олії етанолом. Температура реакції – 348 К, тривалість процесу – 150 хв

Каталізатор	Вміст каталізатора, мас. %	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість реакції, $r \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)
		30 хв	150 хв	
Мольне співвідношення етанол : ТГ – 3,8 : 1				
CuO	0,25	45,0	75,6	2,20
CuO гран.	0,25	28,6	62,0	1,40
Мольне співвідношення етанол : ТГ – 5,7 : 1				
CuO	0,25	72,0	91,6	3,20
CuO гран.	0,5	73,7	90,4	3,28
CuO гран.	1,0	79,0	93,8	3,52

Встановлено, що при мольному співвідношенні етанол : ТГ – 5,7 : 1, збільшення вмісту гранульованого CuO в реакційній суміші до 0,5 мас. %, порівняно з вмістом порошкоподібного CuO – 0,25 мас. % дозволяє досягнути приблизно однакових показників конверсії ТГ соняшникової олії та початкової швидкості реакції трансестерифікації (табл. 3.2).

Водночас, збільшення вмісту гранульованого каталізатора з 0,5 мас. % до 1,0 мас. % приводить до незначного підвищення конверсії ТГ та початкової швидкості реакції трансестерифікації. Так на 30 хв реакції конверсія ТГ збільшилася на 5,3 %, а максимальна досягнута конверсія на 150 хв всього на 3,4 %. Початкова швидкість реакції трансестерифікації

зросла з $3,28 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) при вмісті каталізатора 0,5 мас. % до $3,52 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) в для вмісту 1,0 мас. % відповідно.

На рис. 3.26 наведені криві зміни конверсії ТГ з часом для порошкоподібного та гранульованого оксиду купруму (II) при різному вмісті каталізатора в реакційній суміші. Як видно, вищеписані закономірності характерні не тільки для початкової та кінцевої стадій, а й для всього часового проміжку реакції.

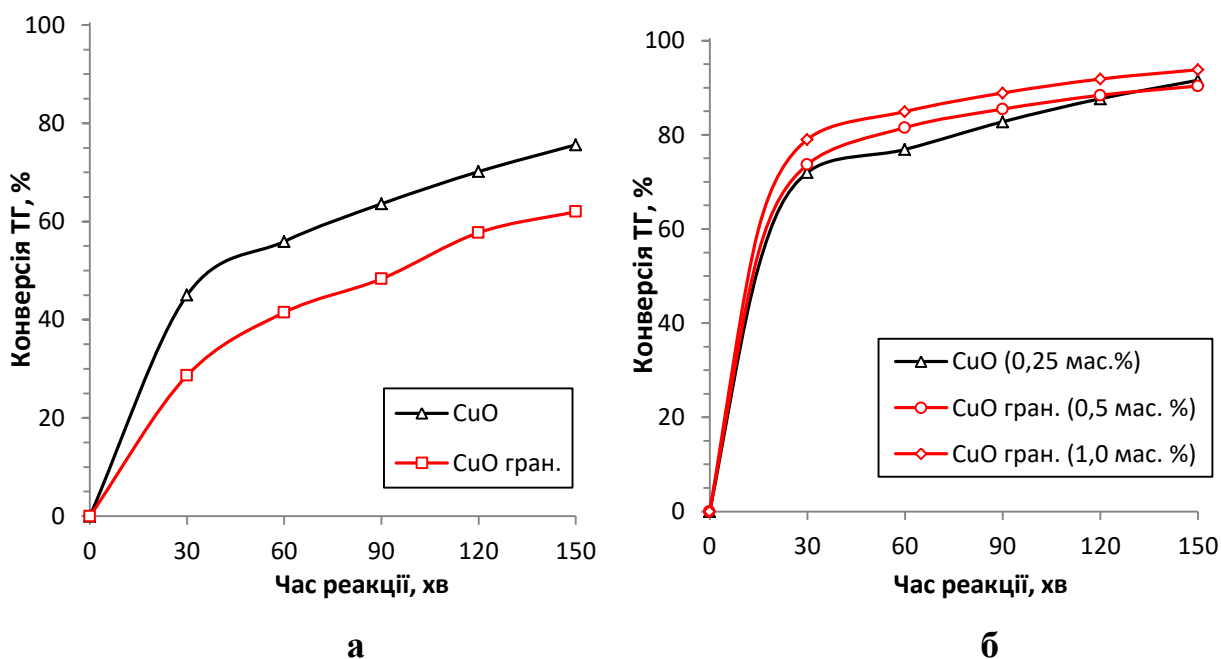


Рисунок 3.2 – Залежності конверсії ТГ від часу при різній дисперсності каталізатора CuO в реакції трансестерифікації CO етанолом.

Температура реакції – 348 К, мольне співвідношення реагентів:

(а) – етанол : ТГ – 3,8 : 1, (б) – етанол : ТГ – 5,7 : 1

З вищесказаного можна зробити висновок про високу залежність показників конверсії ТГ в реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом від дисперсності гетерогенного каталізатора, що використовується. Проте застосування гранульованого каталізатора має як позитивні так і негативні сторони. До позитивних факторів можна віднести можливість проведення технологічного процесу в проточному реакторі з насипним шаром каталізатора і відносно швидке та технологічно просте очищення реакційної суміші від частинок каталізатора. Проте на практиці гранули

каталізатора виявляють низьку механічну стійкість за даних гідродинамічних умов процесу, що призводить до поступового «вимивання» дрібнодисперсних частинок каталізатора. Також використання гранул вимагає приблизно в 2 – 4 рази збільшення вмісту каталізатора в реакційній суміші порівняно з порошкоподібним оксидом купруму (II) для досягнення аналогічних показників конверсії ТГ.

3.2 Вплив мольного співвідношення реагентів на гетерогенно-каталітичний процес етанолізу соняшникової олії

Оскільки реакція трансестерифікації є рівноважною, то збільшення мольного співвідношення спирт : тригліцериди дозволить змістити рівновагу в бік утворення продуктів реакції, що приведе до підвищення конверсії ТГ. Проте надто високий мольний надлишок спирту зумовить зростання витрат на стадії його відгонки з продуктів реакції, а також збільшення собівартості отриманих продуктів. Тому важливим завданням є встановити оптимальні інтервали мольного співвідношення реагентів для реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом у присутності оксидів металів.

Таблиця 3.3 – Вплив мольного співвідношення реагентів на показники процесу трансестерифікації соняшникової олії. Температура – 75 °С, каталізатор – оксид цинку, вміст каталізатора – 0,25 % мас, тривалість процесу – 150 хв

Мольне співвідношення етанол : тригліцериди	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість реакції, $r \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)
	30 хв	150 хв	
3,6 : 1	74,9	90,3	3,70
3,8 : 1	76,7	95,3	3,75
4,1 : 1	81,2	97,8	3,92
4,8 : 1	82,5	98,7	3,84
5,7 : 1	85,0	99,1	3,78

Вплив співвідношення етанол : ТГ досліджено при температурі 348 К та вмісті каталізатора оксиду цинку – 0,25 мас. %. Мольне співвідношення

етанол : ТГ змінювали в межах 3,6 : 1 – 5,7 : 1. Встановлено, що збільшення мольного надлишку спирту в реакційній суміші дозволяє істотно підвищити конверсію тригліцеридів соняшникової олії в реакції трансестерифікації як на початковій її стадії так і після 150 хв процесу (рис. 3.3).

Збільшення мольного надлишку етанолу з 3,6 : 1 до 5,7 : 1 на початковій стадії реакції трансестерифікації соняшникової олії дозволяє досягти приросту конверсії ТГ на 10,1 %, а на 150 хв реакції – на 8,8 %. Проте варто зазначити, що при мольному співвідношенні етанол : ТГ – 4,1 : 1 за 150 хв процесу досягнуто конверсії тригліцеридів 97,8 %, а при подальшому підвищенні цього співвідношення до 5,7 : 1 максимальна конверсія зростає лише на 1,3 % (табл. 3.3).

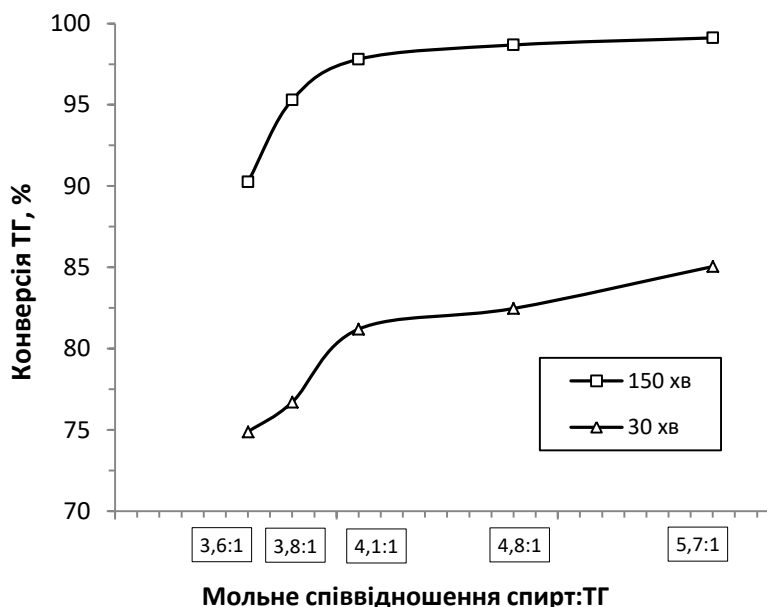


Рисунок 3.3 – Залежність конверсії ТГ від мольного співвідношення етанол : ТГ в реакції трансестерифікації соняшникової олії, каталізатор – ZnO, температура реакції – 348 К, тривалість процесу – 150 хв, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Водночас, як видно з рис. 3.3 початкова швидкість реакції трансестерифікації вже немає лінійної залежності від збільшення мольного надлишку спирту. Так, при зміні мольного співвідношення етанол : ТГ в інтервалі від 3,6 : 1 до 4,1 : 1 початкова швидкість реакції зростає з $3,7 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) до $3,92 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с), відповідно. Однак, збільшення

мольного співвідношення етанол : ТГ понад 4,1 : 1, призводить до зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом до показників $3,84 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) при 4,8-кратному надлишку спирту та $3,78 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) при надлишку етанолу 5,7 : 1.

З вищесказаного можна зробити висновок, що процесу трансестерифікації соняшникової олії етанолом оптимальним мольним надлишком спирту можна вважати 4,1 : 1, що дозволяє отримати задовільну початкову швидкість реакції та конверсію ТГ, досягнуту за 150 хв приблизно 98 %. Збільшення надлишку етанолу понад 4,1 не призводить до істотного підвищення конверсії ТГ на 150 хв, а початкова швидкість реакції трансестерифікації взагалі знижується.

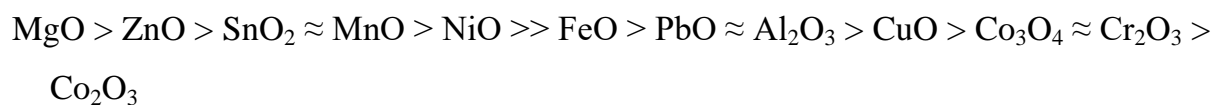
3.3 Закономірності етанолізу соняшникової олії в присутності гетерогенних каталізаторів

Вплив виду каталізатора на конверсію ТГ в реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом досліджено при мольному співвідношенні спирт : ТГ – 3,8 : 1, температурі – 348 К та вмісті каталізатора – 0,25 мас. %. В якості гетерогенних каталізаторів процесу були використані такі оксиди металів: ZnO, NiO, CuO, FeO, SnO₂, Co₂O₃, MnO, Cr₂O₃, Al₂O₃, MgO і PbO.

Встановлено, що за 30 хв реакції найвища конверсія ТГ досягається в присутності оксидів магнію, цинку та стануму (IV). За використання даних каталізаторів конверсія тригліцеридів на 30 хв становить приблизно 70 – 80 %. Також можна виділити групу з найменш активних каталізаторів – Co₂O₃, Cr₂O₃, CuO, Al₂O₃, та PbO, за присутності яких конверсія ТГ на 30 хв реакції не перевищує 50 %. Водночас існує кореляція між початковою швидкістю реакції трансестерифікації та конверсією тригліцеридів, досягнутою за 30 хв реакції (табл. 3.4, рис. 3.4).

Беручи до уваги вищевказані залежності, а також дані табл. 3.4 можна запропонувати такий ряд активності досліджених оксидів металів за

початковою швидкістю реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом та конверсією ТГ, досягнутою за 30 хв реакції:



Таблиця 3.4 – Показники процесу трансестерифікації ТГ соняшникової олії етанолом у присутності оксидів металів. Температура – 75 °С, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення етанол : ТГ – 3,8 : 1, тривалість процесу – 150 хв

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{г} \cdot 10^4 / (\text{дм}^3 \cdot \text{с})$
	30 хв	150 хв	
ZnO	76,7	95,3	3,75
NiO	64,7	94,2	3,16
CuO	45,0	75,6	2,20
FeO	53,7	81,1	2,63
SnO ₂	73,3	88,2	3,58
Co ₂ O ₃	39,3	64,5	1,92
MnO	70,7	86,9	3,45
Cr ₂ O ₃	42,8	67,4	2,09
Al ₂ O ₃	47,4	70,0	2,31
MgO	80,4	94,0	3,93
PbO	50,0	73,1	2,44

Отримані на 150 хв реакції результати дещо відрізняються від початкових на 30 хв процесу. Так, досягнута на 150 хв конверсія ТГ соняшникової олії є найвищою у присутності оксидів цинку, нікелю та магнію – 94 – 95,3 %. А при використанні як каталізаторів трансестерифікації оксидів стануму (IV), мангану (II) і феруму (II), конверсія ТГ становила 81,1 – 88,2 %. Як і на початковій стадії реакції найменш ефективними в даних умовах виявилися оксиди кобальту (III) і хрому (III), при застосуванні яких

конверсія ТГ становить всього 64,5 і 67,4 % відповідно, також до цієї групи можна віднести оксиди алюмінію, п्लомбуму (II) та купруму (II), при використанні яких досягається конверсія в межах 70,0 – 75,6 % (табл. 3.4).

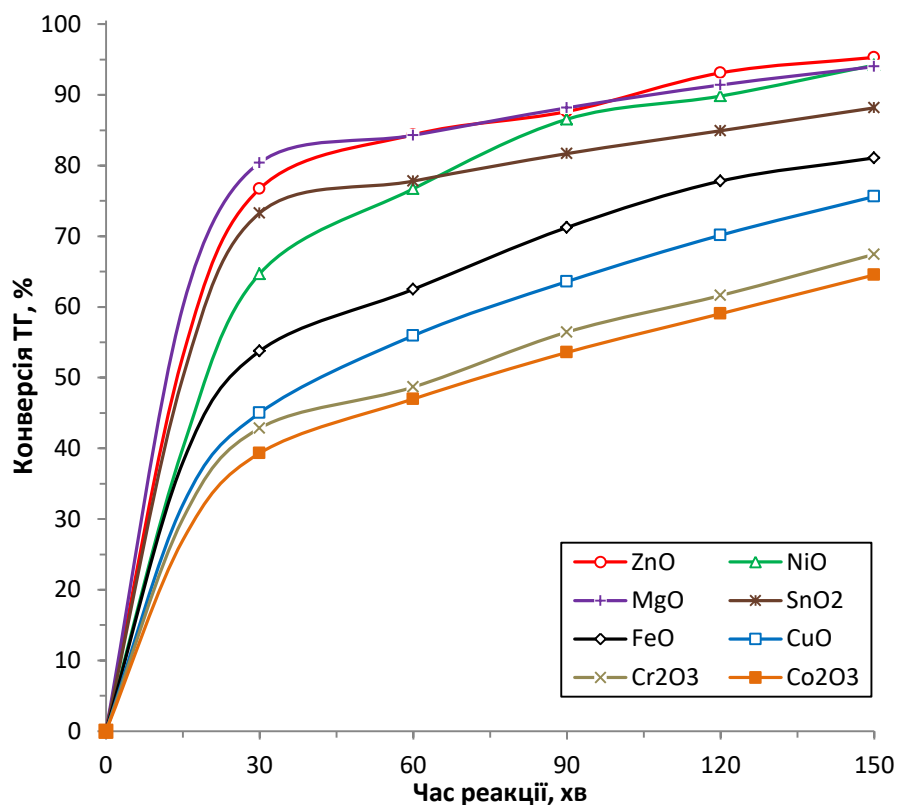
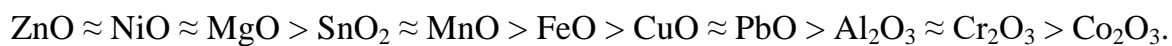


Рисунок 3.4 – Вплив виду каталізатора на конверсію ТГ соняшникової олії в реакції трансестерифікації. Температура реакції – 348 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення етанол : ТГ – 3,8 : 1

Одержані результати дозволяють розташувати досліджені каталізатори, за конверсією ТГ на 150 хв реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом у такий ряд:



Деякі з вищеписаних каталізаторів досліджено в реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом при мольному співвідношенні етанол : ТГ – 5,7 : 1, температурі – 348 К та вмісті каталізатора – 0,25 мас. % (табл. 3.5).

Як видно з табл. 3.4 і 3.5 збільшення мольного надлишку етанолу з 3,8 : 1 до 5,7 : 1 приводить до підвищення конверсії ТГ, досягнутої за 30 хв реакції, причому найбільшого зростання конверсії ТГ – 22,2 та 27,0 % досягнуто на оксидах феруму (II) та купруму (II) відповідно. Для оксидів цинку, нікелю (II) та стануму (IV) спостерігається не таке значне збільшення конверсії ТГ – в інтервалі 5,6 – 8,3 %. На 150 хв реакції трансестерифікації, у випадку використання оксидів цинку, нікелю (II) та стануму (IV), конверсія ТГ соняшникової олії зростає на 3,8 – 8,8 %, а при використанні як каталізаторів оксидів феруму (II) та купруму (II) – вже на 14,4 – 16 %.

Таблиця 3.5 – Показники процесу трансестерифікації ТГ соняшникової олії етанолом у присутності оксидів металів. Температура – 75 °С, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення спирт : ТГ – 5,7 : 1, тривалість процесу – 150 хв

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{г} \cdot 10^4 / (\text{дм}^3 \cdot \text{с})$
	30 хв	150 хв	
ZnO	85,0	99,1	3,78
NiO	70,3	99,1	3,13
SnO ₂	80,3	97,0	3,57
FeO	75,9	95,5	3,38
CuO	72,0	91,6	3,20

Аналогічні закономірності спостерігаються і для початкової швидкості реакції трансестерифікації – у присутності ZnO, NiO і SnO₂ вона є практично однаковою. А для оксидів феруму (II) та купруму (II) збільшення мольного співвідношення реагентів до 5,7 : 1 приводить до значного зростання початкової швидкості реакції – з $2,63 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) до $3,38 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) для FeO та з $2,20 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) до $3,20 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) для CuO.

З вищесказаного можна зробити висновок, що при збільшенні мольного співвідношення реагентів з 3,8 : 1 до 5,7 : 1 у присутності різних оксидів металів відбувається «вирівнювання» показників конверсії ТГ, досягнутої за 150 хв реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом. Це відбувається головним чином через те, що на активніших каталізаторах вже за 90 хв реакції досягається біля 95 % перетворення тригліцеридів. А оскільки реакція відбувається в стаціонарних умовах, то на пізніх її стадіях в реакційній суміші накопичуються гліцерин та продукти реакції, що призводить до зниження швидкості реакції.

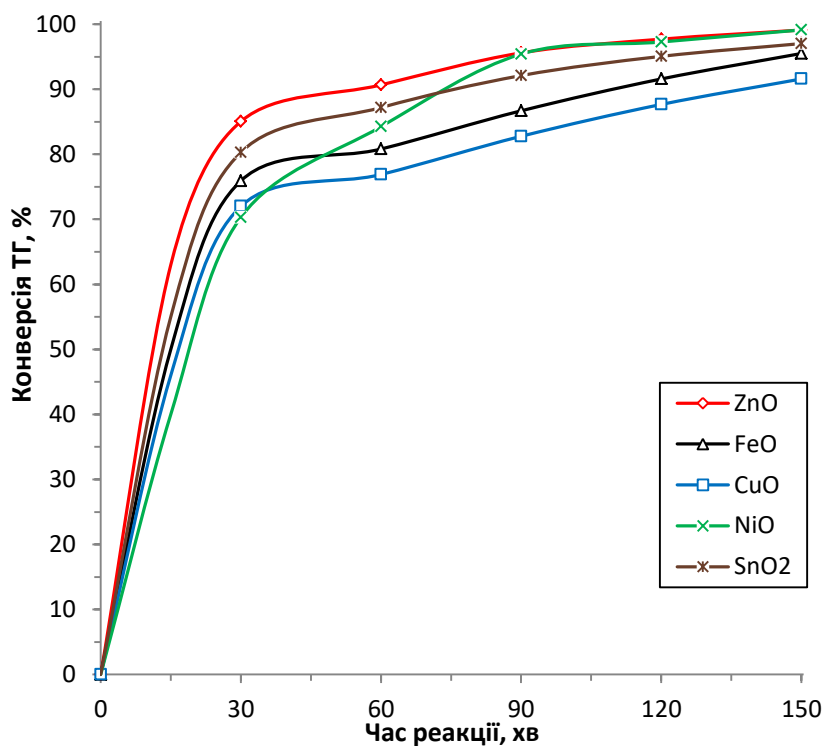


Рисунок 3.5 – Вплив виду каталізатора на конверсію ТГ соняшникової олії в реакції трансестерифікації. Температура реакції – 348 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення етанол : ТГ – 5,7 : 1.

Як видно з рис. 3.4 і 3.5 при каталізі реакції трансестерифікації оксидом нікелю (II), не зважаючи на низьку досягнуту конверсію ТГ на початковій стадії реакції, в період з 30 хв по 90 хв крива залежності конверсії ТГ від часу для NiO має найвищий кут нахилу відносно осі часу серед зазначених оксидів металів, що свідчить про вищу активність оксиду нікелю (II) в

даному часовому діапазоні реакції. А вже після 90 хв і до кінця реакції показники конверсії «вирівнюються» і приблизно відповідають значенням для ZnO і MgO.

З досліджених вище гетерогенних каталізаторів окремо можна виділити оксид феруму. Використання даного каталізатора дозволяє досягти конверсії ТГ – 95,5 % при мольному співвідношенні етанол : ТГ – 5,7 : 1, а основною перевагою його над іншими оксидами є його феромагнітні властивості, завдяки чому можна значно спростити процес розділення реакційної маси і частинок каталізатора.

Таблиця 3.6 – Вплив виду каталізатора на показники процесу трансестерифікації СО етанолом. Температура реакції – 75 °С, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, тривалість процесу – 150 хв

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість реакції, $\text{г} \cdot 10^4, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$
	30 хв	150 хв	
Мольне співвідношення етанол : ТГ – 3,8 : 1			
ZnO	76,7	95,3	3,75
SnO ₂	73,3	88,2	3,58
Zn(OH) ₂	66,1	84,1	3,23
Sn(OH) ₂	51,6	81,6	2,52
Мольне співвідношення етанол : ТГ – 5,7 : 1			
ZnO	85,0	99,1	3,78
SnO ₂	80,3	97,0	3,57
Zn(OH) ₂	79,0	97,6	3,52
Sn(OH) ₂	73,3	92,8	3,26

Для порівняння впливу виду каталізатора на показники процесу трансестерифікації соняшникової олії етанолом також було проведено дослід з використанням гідроксидів цинку та стануму як каталізаторів. Реакцію проводили протягом 150 хв за температури 348 К при мольному

надлишку спирту 3,8 : 1 та 5,7 : 1, та при незмінному вмісті каталізатора – 0,25 мас. %. Одержані показники можна порівняти з показниками описаних вище дослідів, з використанням оксидів цинку та стануму, проведених за аналогічних умов (табл. 3.6).

Як видно з табл. 3.6, при мольному співвідношенні реагентів 3,8 : 1 найнижчих показників конверсії ТГ та початкової швидкості реакції трансестерифікації досягнуто у випадку використання $\text{Sn}(\text{OH})_2$ та $\text{Zn}(\text{OH})_2$ як каталізаторів. Так, початкова швидкість реакції трансестерифікації при використанні $\text{Sn}(\text{OH})_2$ становить всього $2,52 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с), що значно менше, ніж за умови використання оксидів стануму (IV) та цинку.

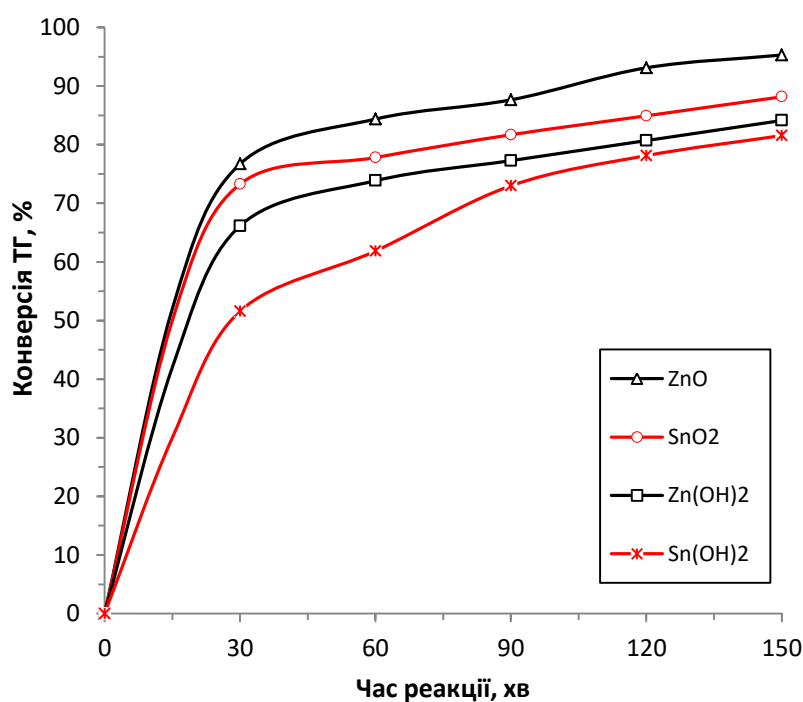


Рисунок 3.6 – Залежності конверсії ТГ соняшникової олії від часу реакції для різних оксидів та гідроксидів металів, температура реакції – 348 К, тривалість процесу – 150 хв, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення етанол : ТГ – 3,8 : 1

Аналогічними є залежності конверсії ТГ на 30 хв та 150 хв реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом. Досягнута на 30 хв конверсія ТГ на гідроксиді стануму (II) на 21,7 % нижча, ніж у випадку використання оксиду стануму (IV) за тих самих умов, а на гідроксиді цинку конверсія ТГ

на 10,6 % нижча, ніж на відповідному оксиді. Загалом за 150 хв реакції на гідроксидах стануму (IV) та цинку досягнуто на 6,6 та 11,2 % меншої конверсії ТГ, ніж на оксидах відповідних металів.

Наведені на рис. 3.6 криві залежностей конверсії ТГ від часу реакції підтверджують вищеописані закономірності.

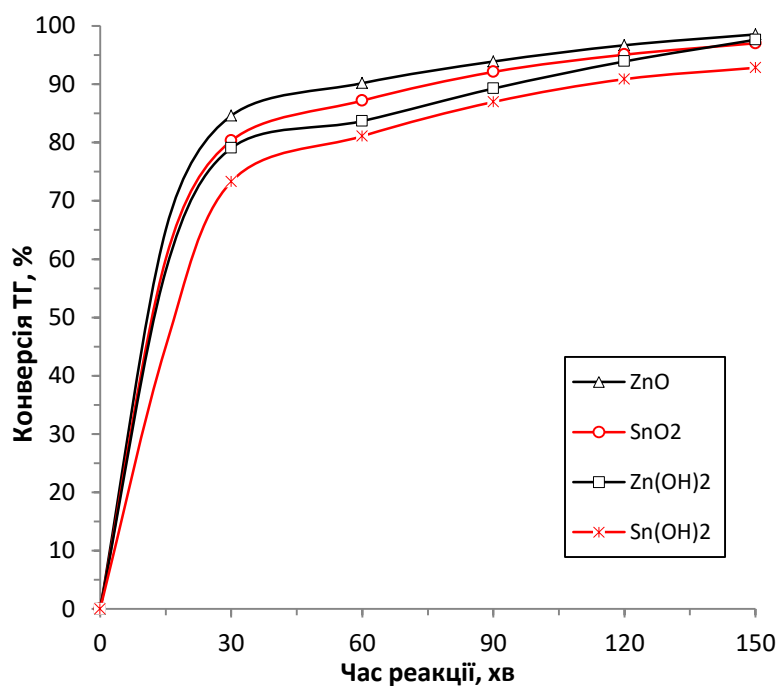


Рисунок 3.7 – Залежності конверсії ТГ соняшникової олії від часу реакції для різних оксидів та гідроксидів металів, температура реакції – 348 К, тривалість процесу – 150 хв, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення етанол : ТГ – 5,7 : 1

При мольному співвідношенні етанол : ТГ – 5,7 : 1 отримані результати дозволяють порівняти активності оксидів та гідроксидів цинку та стануму (IV, II) як каталізаторів процесу трансестерифікації соняшникової олії етанолом. Як видно з табл. 3.6 та рис. 3.7 найвищих показників процесу трансестерифікації, знову ж таки, досягнуто на гетерогенному каталізаторі ZnO. Приблизно однакових значень конверсії ТГ та початкової швидкості реакції досягнуто на SnO₂ та Zn(OH)₂. При використанні як каталізатора трансестерифікації гідроксиду стануму (II) конверсія ТГ на 30 хв виявилася на 7,0 % нижчою, ніж при використанні оксиду стануму (IV), а за 150 хв

реакції – на 4,2 % нижчою. Початкова швидкість реакції трансестерифікації аналогічно знижується в ряді $ZnO > SnO_2 \approx Zn(OH)_2 > Sn(OH)_2$.

Таким чином, на основі вищеописаного можна зробити висновок про вищу активність оксидів металів перед гідроксидами аналогічних металів в реакції трансестерифікації соняшникової олії етиловим спиртом. Також можна помітити, що сполуки цинку проявляють в процесі трансестерифікації вищу активність, ніж сполуки стануму, а зображені на рис. 3.6 і 3.7 залежності конверсії тригліцеридів соняшникової олії від часу проведення реакції ще раз підтверджують дані твердження.

3.4 Дослідження впливу якості та виду сировини на показники реакції трансестерифікації

Як відомо, при трансестерифікації рослинних жирів одноатомними спиртами важливим чинником, що впливає на конверсію тригліцеридів є якість сировини, особливо наявність вмісту води у ній. Саме тому досліджено вплив вмісту води в реакційній масі на показники реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом. Реакцію проводили 150 хв за температури 348 К, вмісту каталізатора ZnO – 0,25 мас. % і мольного співвідношення етанол : ТГ – 5,7 : 1 (табл. 3.7).

Таблиця 3.7 – Вплив вмісту води у етанолі на показники процесу трансестерифікації соняшникової олії етанолом. Температура – 75 °С, каталізатор – ZnO , вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення спирт : ТГ – 5,7 : 1, тривалість процесу – 150 хв

Вміст води в етанолі, мас. %	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість реакції, $r \cdot 10^4$, моль/(дм ³ *с)
	30 хв	150 хв	
0	85,0	99,1	3,78
5	84,6	98,5	3,77
10	83,7	94,8	3,72

Встановлено, що проведення процесу з вмістом 5 мас. % води в етанолі дозволяє досягнути практично таких же показників конверсії ТГ, порівняно з реакцією, в якій використовувався безводний спирт. Також вміст води в спиртовій сировині до 5 мас. % практично не впливає на початкову швидкість реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом (табл. 3.7, рис. 3.8).

Подальше підвищення вмісту води в етанолі до 10 мас. % призводить до відчутного зменшення конверсії тригліцеридів, проте навіть у цьому випадку за 150 хв було досягнуто 94,8 % перетворення тригліцеридів. Водночас, початкова швидкість реакції трансестерифікації знижується незначно – з $3,78 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) при використанні безводної сировини до $3,72 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) при 10 мас. % вмісті води в етанолі (табл.3.7).

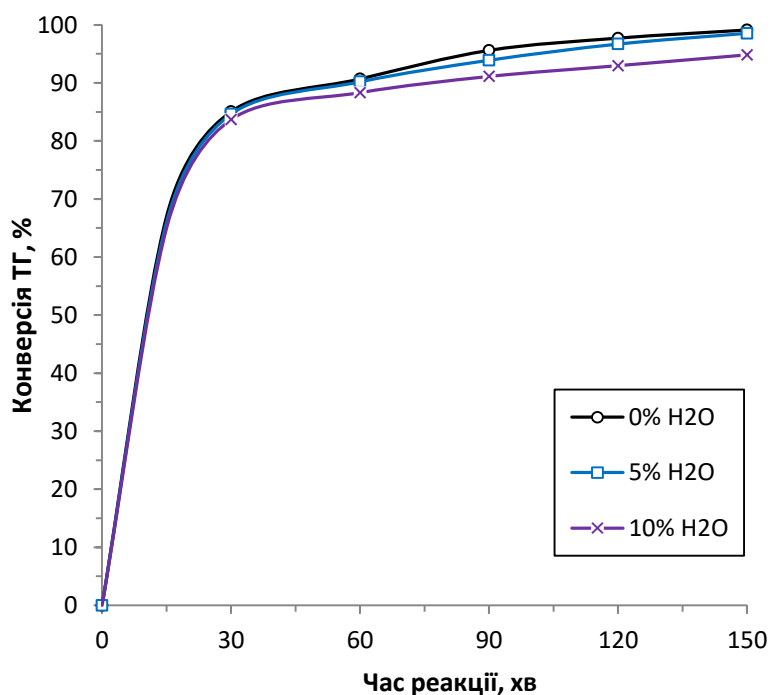


Рисунок 3.8 – Вплив вмісту води в сировині на конверсію ТГ в реакції трансестерифікації. Температура реакції – 348 К, вміст каталізатора ZnO – 0,25 мас. %, мольне співвідношення етанол : ТГ – 5,7 : 1

На рис. 3.8 наведено залежності конверсії тригліцеридів від часу реакції трансестерифікації, згідно яких вищесказані твердження характерні не тільки для кінцевого моменту реакції, а й для всього часового проміжку реакції.

Отже, при гетерогенно-каталітичній реакції трансестерифікації важливе значення для досягнення високої швидкості реакції та кінцевої конверсії ТГ має якість сировини, зокрема низький вміст води у ній. В свою чергу, при невеликому вмісті води в сировині (до 5 % мас.) зменшення конверсії ТГ на 150 хв реакції та початкової швидкості реакції становить менше 1 %. Це дозволяє частково зменшити вимоги до якості сировини при реакції трансестерифікації соняшникової олії етиловим спиртом на гетерогенному каталізаторі оксиді цинку.

Не менш важливою для промислових потреб є можливість застосування різного виду жировмісної сировини в процесі трансестерифікації рослинних олій спиртами. Саме тому досліджено вплив використання різних рослинних олій на конверсію ТГ у реакції трансестерифікації їх етиловим спиртом. Реакцію проводили 150 хв за температури 348 К при мольному співвідношенні етанол : ТГ – 5,7 : 1, у присутності каталізаторів ZnO та NiO з вмістом 0,25 мас. %. В якості жировмісної сировини для процесу трансестерифікації використовували три види рослинних олій: соняшкову, ріпакову та лляну.

Таблиця 3.8– Вплив виду олії на конверсію тригліцеридів і ВЖК рослинних олій. Температура – 75 °С, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення етанол : ТГ – 5,7 : 1, тривалість процесу – 150 хв

Сировина	Каталізатор	Конверсія, %		Початкова швидкість реакції, $r \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)	Конверсія кислот, %
		30 хв	150 хв		
Соняшникова олія	ZnO	85,0	99,1	3,78	–
	NiO	70,3	99,1	3,13	–
Ріпакова олія	ZnO	83,7	96,7	3,72	14,0
	NiO	74,4	93,0	3,31	5,7
Лляна олія	ZnO	76,2	93,0	3,39	14,3
	NiO	69,7	88,3	3,10	14,0

Встановлено, що на початковій стадії реакції трансестерифікації тригліцеридів етанолом найвищої конверсії ТГ – 85,0 % досягнуто у реакції соняшникової олії з етанолом, каталізований оксидом цинку. Дещо нижча конверсія – 83,7 % досягнута на тому ж ZnO за використання ріпакової олії, а найнижчої конверсії ТГ досягнуто за використання лляної олії – 76,2 %. При використанні оксиду нікелю як каталізатора за 30 хв реакції досягається на 6,5 та 9,3 % менша конверсія ТГ для лляної та ріпакової олії, відповідно, та на 14,7 % менша для соняшникової олії порівняно з процесом, каталізованим оксидом цинку. Водночас спостерігається кореляція між значеннями початкової швидкості реакції трансестерифікації та конверсією ТГ, досягнутою за 30 хв (табл. 3.8).

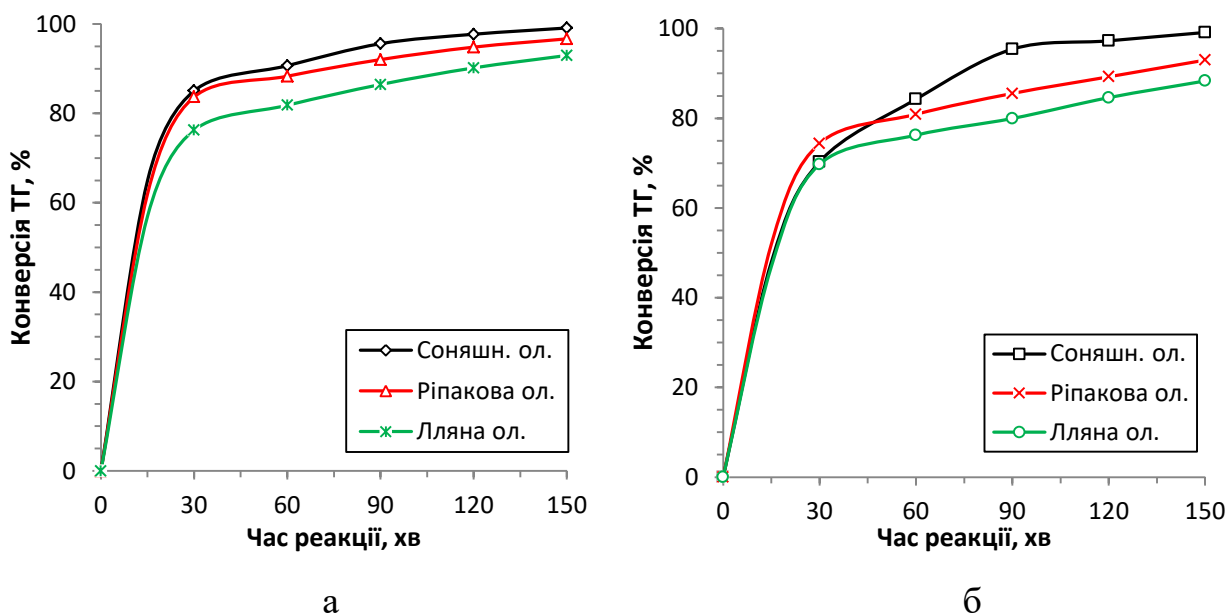


Рисунок 3.9 – Вплив виду олії на конверсію ТГ в реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом. Температура реакції – 75 °С, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення спирт : ТГ – 5,7 : 1, каталізатор: (а) – ZnO, (б) – NiO

Схожі закономірності зберігаються і на 150 хв проведення реакції трансестерифікації. Знову ж таки найкращих результатів – 99,1 % перетворення ТГ, досягнуто при каталізі реакції оксидами цинку та нікелю (II) за використання соняшникової олії як сировини для трансестерифікації.

При використанні ріпакової та лляної олій максимальної конверсії досягнуто в присутності оксиду цинку – 96,7 % та 93,0 %, і оксиду нікелю (II) – 93,0 % та 88,3 % відповідно (табл. 3.8).

Як видно з рис. 3.9а, при порівнянні різних видів олій за однакових умов у присутності ZnO, підтверджуються вищеописані закономірності – при використанні соняшникової олії у всьому часовому діапазоні реакції досягнуто найвищої конверсії ТГ. Трохи нижчі показники конверсії ТГ отримано за використання ріпакової олії, а найменш придатною для трансестерифікації за даних умов виявилася лляна олія.

Схожа ситуація спостерігається з використанням даних олій за умови каталізу реакції оксидом нікелю(II), за винятком того, що за використання соняшникової олії на 30 хв реакції було досягнуто дещо нижчого перетворення ТГ, порівняно з двома іншими видами олій. Проте вже з 60 хв і до кінця реакції на соняшниковій олії досягнуто значно вищої конверсії ТГ, ніж на ріпаковій та лляній оліях (рис. 3.9б).

Характерним є те, що ріпакова та лляна олії, на відміну від соняшникової, містять вільні жирні кислоти, про що свідчать визначені для цих олій кислотні числа – 6,1 та 3,1 мг КОН/г, відповідно.

Визначені значення кислотного числа реакційної суміші при використанні ріпакової та лляної олій є меншими за їх початкові значення, що свідчить про те, що поряд із реакцією трансестерифікації відбувається реакція естерифікації ВЖК, присутніх у складі ріпакової та лляної олій. Конверсія кислот, розрахована за зміною кислотного числа реакційної суміші на початку та по завершенні реакції, при використанні ріпакової та лляної олій становить 5,7–14,3 %.

Отримані результати дозволяють стверджувати про придатність даних каталізаторів для трансестерифікації різних рослинних олій етиловим спиртом. При використанні соняшникової та ріпакової олій ZnO та NiO забезпечують достатньо високу конверсію тригліцеридів, яка досягається за 150 хв реакції, а при використанні лляної олії достатнє перетворення

тригліцеридів – 93,0 % спостерігається тільки на оксиді цинку. А за значеннями конверсії ТГ, досягнутої за 150 хв реакції трансестерифікації можна розташувати олії в такий ряд:

соняшникова > ріпакова > лляна.

Висновки до розділу

Встановлено, що для реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом в присутності оксидів металів як гетерогенних катализаторів процесу оптимальними умовами є вміст катализатора – 0,25 мас. % при мольному співвідношенні етанол : ТГ – (4,1–5,7) : 1.

Показано значний вплив дисперсності оксиду купруму (II) як гетерогенного катализатора на конверсію ТГ соняшникової олії в реакції її трансестерифікації етиловим спиртом.

Встановлено, що з досліджуваних оксидів металів найвищу активність в реакції трансестерифікації проявляють оксиди цинку, нікелю (II) та магнію. А також на основі наведених вище результатів можна стверджувати про вищу активність оксидів цинку та стануму (IV) як катализаторів реакції трансестерифікації порівняно з гідроксидами аналогічних металів.

Вивчено вплив вмісту води в сировині на показники процесу трансестерифікації соняшникової олії етанолом. Виявлено, що при вмісті 5 мас. % H_2O в етанолі падіння конверсії ТГ, досягнутої за 150 хв реакції становить менше 1 %, а використання сировини з вмістом H_2O – 10 мас. % дозволяє за 150 хв реакції досягнути 94,8 % конверсії ТГ, що дозволяє стверджувати про можливість здійснення в присутності досліджених катализаторів процесу трансестерифікації жирової сировини із вмістом води.

Досліджено можливість застосування ріпакової та лляної олії в реакції їх трансестерифікації етиловим спиртом, та порівняно показники цих реакцій з трансестерифікацією соняшникової олії етанолом. У присутності катализаторів ZnO та NiO досягнуто 96,7 і 93,0 % перетворення ТГ ріпакової олії, та 93,0 і 88,3 % конверсії ТГ лляної олії, відповідно.

Результати дослідження процесу трансестерифікації соняшникової олії етанолом у присутності каталізатора – оксиду цинку, апробовано на дослідно-промисловій установці ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця Івано-Франківської обл.). Виготовлено дослідну партію етилових естерів ненасичених жирних кислот у присутності каталізатора ZnO. При цьому досягнуто 99,1 % конверсії ТГ, а вихід етилових естерів ненасичених жирних кислот по завершенні всіх технологічних операцій становив 96,9 % (Додаток А)

РОЗДІЛ 4

ЗАКОНОМІРНОСТІ ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЇ ТРИГЛЦЕРИДІВ БУТАН-1-ОЛОМ У ПРИСУТНОСТІ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ

Як і у випадку з етанолізом при використанні бутан-1-олу в процесі трансестерифікації соняшникової олії, за атмосферного тиску, максимальна температура реакції обмежена температурою кипіння даного спирту [100]. Також суттєвою відмінністю між використанням етилового спирту і бутан-1-олу є протікання реакції в гомофазній системі, що зумовлено розчинністю останнього в рослинних оліях.

4.1 Вплив вмісту каталізатора на показники реакції трансестерифікації

Вплив вмісту гетерогенного каталізатора FeO на конверсію тригліцеридів в реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом досліджено за температури 383 K і мольного співвідношення БС : ТГ – 10 : 1.

Таблиця 4.1 – Вплив вмісту каталізатора FeO на показники трансестерифікації ТГ соняшникової олії бутан-1-олом. Температура реакції – 383 K, мольне співвідношення БС : ТГ – 10 : 1.

Вміст каталізатора FeO, % мас.	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $г \cdot 10^4, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$
	30 хв	150 хв	
0,125	7,1	29,4	0,22
0,25	42,1	59,7	1,27
0,375	36,1	56,3	1,10
0,5	5,9	43,2	0,18

Встановлено, що як і у випадку трансестерифікації соняшникової олії етанолом, максимальна досягнута конверсія ТГ у реакції з бутан-1-олом має екстремальну залежність від вмісту каталізатора в реакційній суміші.

Причому найвищої конверсії ТГ досягнуто в досить вузькому діапазоні вмісту каталізатора 0,25 – 0,375 мас. % (рис. 4.1).

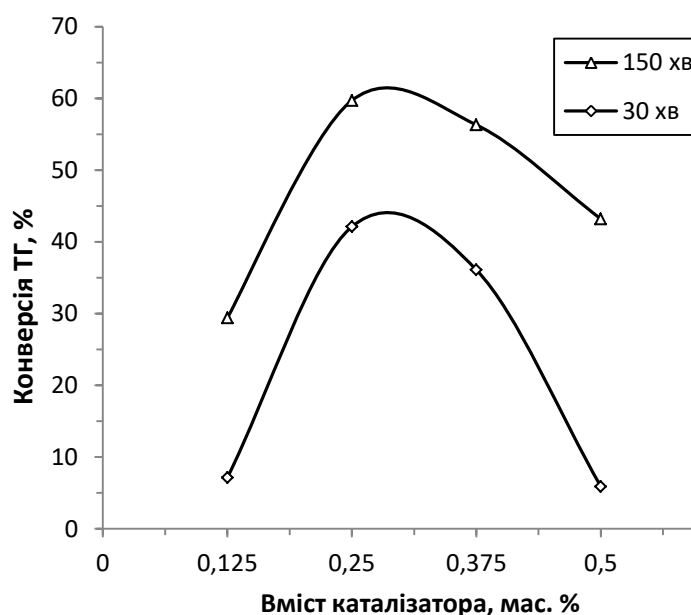


Рисунок 4.1 – Залежність конверсії ТГ від вмісту FeO в реакції трансестерифікації СО бутан-1-олом, температура реакції – 383 К, тривалість реакції – 150 хв, мольне співвідношення БС : ТГ – 10 : 1

Як видно з табл. 4.1, при збільшенні вмісту оксиду феруму (II) з 0,125 % мас. до 0,25 % мас. початкова швидкість реакції трансестерифікації зростає майже в 6 разів – з $0,22 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) до $1,27 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с). При вмісті каталізатора в реакційній суміші від 0,25 мас. % до 0,375 мас. % спостерігається незначне зниження початкової швидкості реакції до $1,10 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с), а подальше підвищення вмісту FeO у реакційній суміші до 0,5 % мас. приводить до різкого падіння початкової швидкості реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом – до $0,18 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с).

Очевидно, що збільшення вмісту каталізатора в реакційній суміші понад оптимальне значення, як і у випадку етанолізу ТГ соняшникової олії на ZnO, описаного в розділі 3, приводить до агрегації його частинок між собою, і як наслідок – до зменшення ефективної площі поверхні каталізатора. З вищесказаного можна зробити висновок, що для процесу трансестерифікації соняшникової олії етанолом та бутан-1-олом, оптимальний вміст каталізатора

в реакційній суміші становить 0,25 % мас., причому дана закономірність справджується як для ZnO так і для FeO відповідно. Тому можна припустити, що така масова частка каталізатора в реакційній суміші буде оптимальною і для інших оксидів *d*-металів, що застосовуються як каталізатори процесу трансестерифікації.

4.2 Визначення оптимального мольного співвідношення реагентів для процесу трансестерифікації

Залежність показників реакції трансестерифікації тригліцеридів соняшникової олії бутиловим спиртом від мольного співвідношення реагентів досліджували в присутності трьох різних каталізаторів: ZnO, NiO та FeO. Реакцію вели при температурі 383 К у присутності 0,25 мас. % гетерогенного каталізатора. Мольне співвідношення БС : ТГ змінювали в межах від 10 : 1 до 20 : 1, а тривалість реакції становила 150 хв.

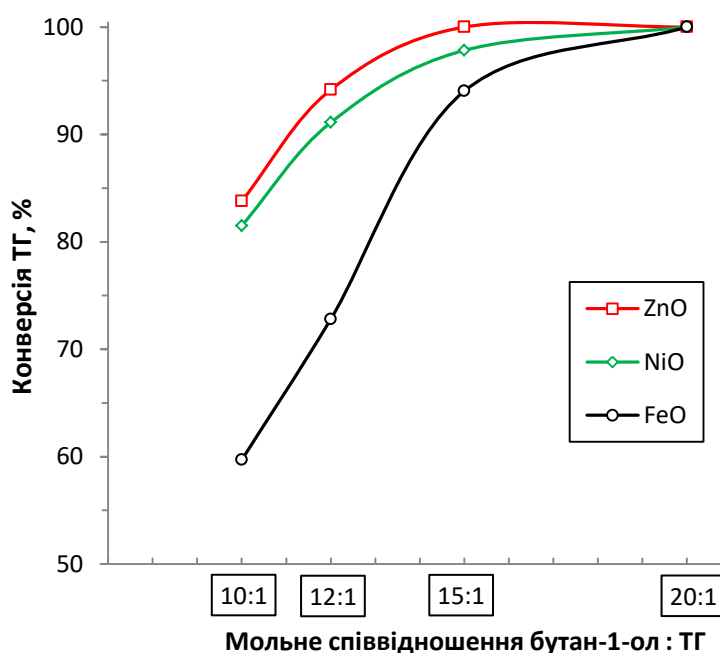


Рисунок 4.2 – Залежність конверсії ТГ соняшникової олії від мольного співвідношення реагентів на 150 хв реакції трансестерифікації. Температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Встановлено, що збільшення мольного надлишку бутан-1-олу до певного значення істотно впливає на конверсію ТГ досягнуту за час реакції у присутності всіх досліджених каталізаторів (рис. 4.2).

В присутності оксиду цинку підвищення мольного співвідношення БС : ТГ із 10 : 1 до 15 : 1 дозволяє підвищити конверсію ТГ на 30 хв реакції на 13,3 %, а також досягти повного перетворення ТГ соняшникової олії за 150 хв проведення процесу. Водночас при 20-кратному мольному надлишку спирту повного перетворення ТГ досягнуто вже на 120 хв реакції, а на 30 хв конверсія ТГ збільшилася всього на 2,7 % порівняно з 15-кратним надлишком бутан-1-олу (табл. 4.2, рис. 4.3).

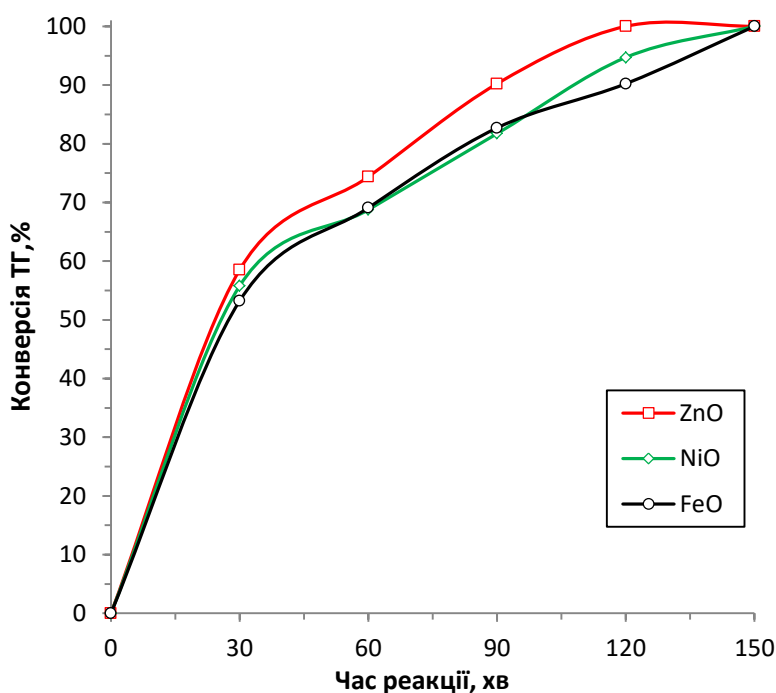


Рисунок 4.3 – Залежність конверсії ТГ соняшникової олії від часу реакції трансестерифікації для оксидів цинку, нікелю (II) та феруму (II).

Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення БС : ТГ – 20 : 1, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

Схожі закономірності спостерігаються і при використанні NiO як каталізатора – при співвідношенні реагентів 15 : 1 досягнуто 97,8 % конверсії ТГ за 150 хв реакції, а при його значенні 20 : 1 досягнуто повного перетворення ТГ. Водночас при збільшенні надлишку спирту з 15 : 1 до 20 : 1

конверсія ТГ на 30 хв реакції збільшується всього на 3,9 %, що породжує питання доцільності збільшення мольного співвідношення БС : ТГ понад 15 : 1 (табл. 4.2, рис. 4.3).

При каталізі реакції трансестерифікації оксидом феруму (II) за цих самих умов конверсія ТГ на 150 хв становить 94,0 % при мольному надлишку бутан-1-олу – 15 : 1, що більш, ніж на 34 % вище, ніж при 10-кратному його надлишку. Водночас, на 30 хв реакції приріст конверсії ТГ становив всього 7,7 %. А подальше підвищення співвідношення реагентів до 20 : 1 дозволяє досягти повного перетворення ТГ за 150 хв реакції (табл. 4.2).

Таблиця 4.2 – Вплив мольного співвідношення БС : ТГ на показники процесу трансестерифікації соняшникової олії. Температура – 383 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, тривалість реакції – 150 хв

Мольне співвідношення БС : ТГ	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $r \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)
	30 хв	150 хв	
ZnO			
10 : 1	42,5	83,8	1,28
12 : 1	48,4	94,2	1,37
15 : 1	55,8	100,0	1,35
20 : 1	58,5	100,0	1,22
NiO			
10 : 1	48,7	81,5	1,48
12 : 1	51,4	91,1	1,49
15 : 1	51,9	97,8	1,26
20 : 1	55,8	100,0	1,13
FeO			
10 : 1	42,1	59,7	1,27
12 : 1	45,3	72,8	1,29
15 : 1	49,8	94,0	1,21
20 : 1	53,2	100,0	1,11

Цікавими є значення початкової швидкості реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом. Для всіх трьох оксидів металів найвищою початковою швидкістю реакції досягнуто при мольному співвідношенні бутан-1-ол : ТГ – 12 : 1, причому NiO на початковій стадії реакції виявився найбільш активним за даного співвідношення реагентів – $1,49 \cdot 10^{-4}$, моль/(дм³·с). Дещо повільніше на початковій стадії реакція протікає у присутності оксидів цинку та феруму (II) – $1,37 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) та $1,29 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с), відповідно (табл. 4.2).

При збільшенні мольного співвідношення реагентів до 15 : 1 у присутності оксиду цинку початкова швидкість реакції практично не змінилася, а на оксидах нікелю (II) та феруму (II) знизилася до $1,26 \cdot 10^{-4}$, моль/(дм³·с) та $1,21 \cdot 10^{-4}$, моль/(дм³·с), відповідно. А подальше збільшення надлишку спирту в реакційному середовищі до 20 : 1 приводить до значного падіння початкової швидкості трансестерифікації на усіх трьох каталізаторах.

З вищесказаного можна зробити висновок, що як за значенням початкової швидкості реакції трансестерифікації, так і за показниками максимальної конверсії ТГ оптимальним для даного процесу буде проведення реакції за мольного надлишку бутан-1-олу – 15 : 1. Крім того, використання оксиду цинку дозволяє досягнути повного перетворення тригліцеридів соняшникової олії на 30 хв швидше, ніж застосування оксидів нікелю і феруму (II).

4.3 Закономірності алкоголізу соняшникової олії бутан-1-олом в присутності оксидів металів

Вплив виду каталізатора на конверсію ТГ соняшникової олії в реакції трансестерифікації досліджено при мольному співвідношенні бутан-1-ол : ТГ – 10 : 1, температурі – 383 К та вмісті каталізатора – 0,25 мас. %. Реакцію проводили 150 хв, а в якості гетерогенних каталізаторів процесу були використані такі оксиди металів: ZnO, NiO, CuO, FeO, Co₂O₃ та Co₃O₄.

За активністю на початковій стадії реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом можна виділити оксид нікелю (II), на якому за 30 хв досягається 48,7 % перетворення тригліцеридів. А також оксиди цинку та заліза (II) – при їх використанні досягнуто приблизно однакової конверсії ТГ соняшникової олії – біля 42 %. Трохи нижча конверсія ТГ на початковій стадії реакції отримана при застосуванні CuO як каталізатора трансестерифікації. А найменш активними каталізаторами трансестерифікації, як і при етанолізі соняшникової олії (розділ 3), виявилися оксиди кобальту Co_2O_3 та Co_3O_4 .

Таблиця 4.3 – Вплив виду каталізатора на конверсію ТГ в реакції трансестерифікації СО бутан-1-олом. Температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення спирт : ТГ – 10 : 1, тривалість реакції – 150 хв

Каталізатор	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $r \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)
	30 хв	150 хв	
ZnO	42,5	83,8	1,28
NiO	48,7	81,5	1,48
CuO	38,9	78,2	1,18
FeO	42,1	59,7	1,27
Co_3O_4	22,5	61,8	0,68
Co_2O_3	21,0	59,9	0,63

Як видно з табл. 4.3 дані початкової швидкості реакції трансестерифікації цілком корелюють зі значеннями конверсії ТГ соняшникової олії, досягнутої за 30 хв проведення процесу. Так, найбільшій початковій швидкості реакції $1,48 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) досягнуто на оксиді нікелю (II), а найнижчу початкову швидкість реакції виявлено для оксидів кобальту.

Тому, за початковою швидкістю реакції трансестерифікації, та за конверсією ТГ, досягнутою за 30 хв реакції, отримуємо такий ряд активності оксидів *d*-металів:

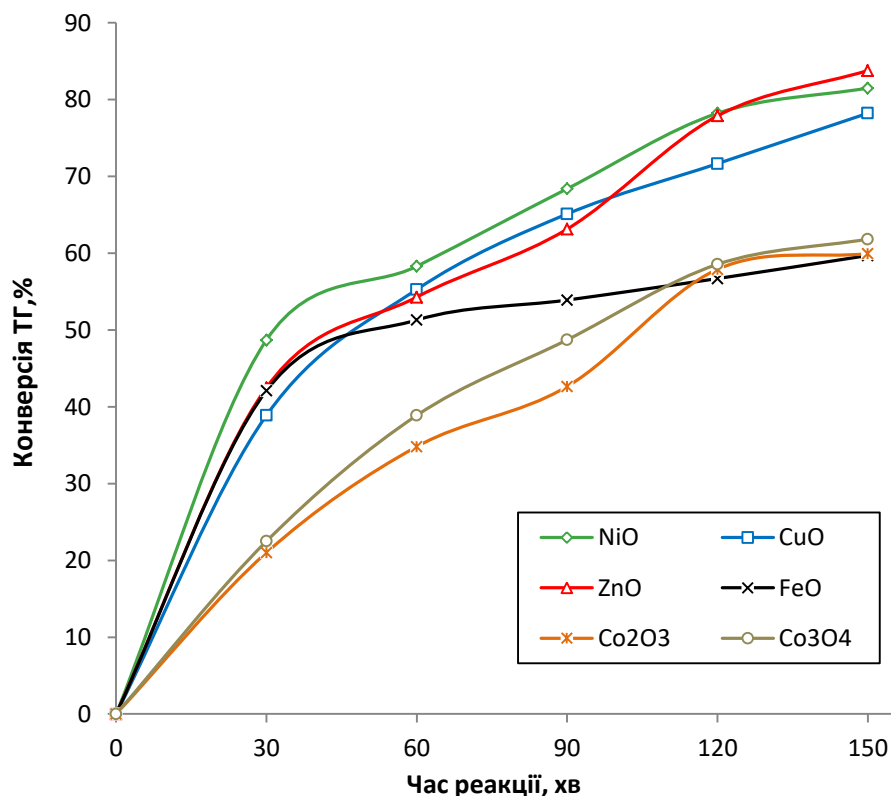
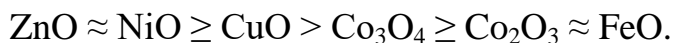


Рисунок 4.4 – Залежність конверсії ТГ соняшникової олії від часу реакції для оксидів *d*-металів як каталізаторів процесу. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення БС : ТГ – 10 : 1, вміст каталізатора – 0,25 мас. %

З рис. 4.4 та табл. 4.3 можна зробити висновок, що в період з 30 хв по 150 хв реакції, характер росту конверсії ТГ з часом міняється для більшості каталізаторів порівняно з початковим періодом реакції. Так, між 30 хв реакції та 150 хв найвищого приросту конверсії ТГ – 41,3 % досягнуто на оксиді цинку. Далі можна виділити групу з оксидів CuO, Co₂O₃ та Co₃O₄, приріст конверсії ТГ на яких становив приблизно 39 % у період з 30 по 150 хв реакції. При використанні як каталізатора оксиду нікелю в даний період вдалося досягнути 32,8 % перетворення ТГ, а найменш активним на пізніх

стадіях реакції виявився FeO – 17,6 % приросту конверсії ТГ з 30 по 150 хв реакції.

Т, за конверсією ТГ досягнутою за 150 хв реакції, дані оксиди металів можна розмістити в такий ряд активності:



Встановлені ряди є близькими до отриманих під час дослідження трансестерифікації ТГ соняшникової олії БС у присутності каталізатора – катіоніту КУ-2-8 з іммобілізованими іонами металів. Як і при використанні катіоніту найвищу активність виявляє каталізатор, який містить нікель, а активність каталізаторів, що містять купрум і кобальт, є дещо нижчою [102].

Слід зазначити, що каталізатори, в присутності яких досягнута вища конверсія ТГ (оксиди цинку, нікелю (II) та купруму (II)), яскравіше виявляють амфотерні властивості [103], ніж ті оксиди, в присутності яких конверсія ТГ є нижчою. Можна припустити, що саме співвідношення кислотно-основних властивостей значною мірою визначає каталітичну активність досліджених оксидів.

4.4 Особливості використання вторинної сировини в процесі трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом

Як відомо, для промислових процесів трансестерифікації важливим фактором є можливість використання вторинної сировини.

Під час використання соняшникової олії для смаження, при дії високих температур внаслідок процесів окиснення, полімеризації та термічного розкладання, в ній збільшується вміст кетенів, альдегідів та деяких циклічних сполук які є шкідливими для людини. Така олія стає непридатною для використання як харчовий продукт [104].

Тому досліджено вплив використання відпрацьованої соняшникової олії на показники реакції трансестерифікації в присутності оксидів металів як каталізаторів процесу.

Реакцію трансестерифікації вели 150 хв в присутності оксидів цинку та нікелю (II) при температурі 383 К. Мольне співвідношення БС : ТГ змінювали в межах від 10 : 1 до 20 : 1 при вмісті 0,25 мас. % гетерогенного каталізатора.

В табл. 4.4 наведено показники конверсії ТГ та початкової швидкості реакції трансестерифікації рафінованої та відпрацьованої соняшникової олії бутан-1-олом при різному мольному співвідношенні реагентів за умови каталізу найактивнішими оксидами цинку і нікелю (II).

Таблиця 4.4 – Показники реакції трансестерифікації рафінованої та відпрацьованої СО бутан-1-олом в присутності оксидів цинку та нікелю (II). Температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, КЧ відпрацьованої олії – 1,01 мг КОН/г.

Мольне співвідношення БС : ТГ	Конверсія ТГ, %				Початкова швидкість реакції, $г \cdot 10^4, \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	
	30 хв		150 хв		СО	відпр. СО
	СО	відпр. СО	СО	відпр. СО		
ZnO						
10:1	42,5	40,9	83,8	81,1	1,28	1,27
15:1	55,8	49,8	100,0	97,5	1,35	1,21
20:1	58,5	56,6	100,0	98,6	1,22	1,18
NiO						
10:1	48,7	46,2	81,5	79,8	1,48	1,44
15:1	51,9	48,7	97,8	94,6	1,26	1,18
20:1	55,8	52,8	100,0	97,6	1,13	1,10

Для реакції, каталізованої оксидом цинку, використання відпрацьованої соняшникової олії приводить до падіння показників конверсії ТГ на 1,6 – 3,3 %, при мольному надлишку бутан-1-олу – 10 : 1, порівняно з аналогічним дослідом, проведеним з використанням «чистої» соняшникової олії. Водночас при мольному співвідношенні реагентів – 15 : 1, конверсія ТГ відпрацьованої олії зменшується в середньому на 3,3 % впродовж всього

часового проміжку реакції трансестерифікації, а при 20-кратному надлишку спирту конверсія ТГ знижується на 0,7 – 3,2 % (рис. 4.5).

Водночас, при використанні відпрацьованої олії у присутності ZnO початкова швидкість реакції трансестерифікації незначно знижується при мольному співвідношенні БС : ТГ – 10 : 1, та 20 : 1, порівняно з використанням рафінованої соняшникової олії. А при 15-кратному надлишку спирту початкова швидкість реакції знижується з $1,35 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) на «чистій» олії до $1,21 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) на відпрацьованій (табл. 4.4).

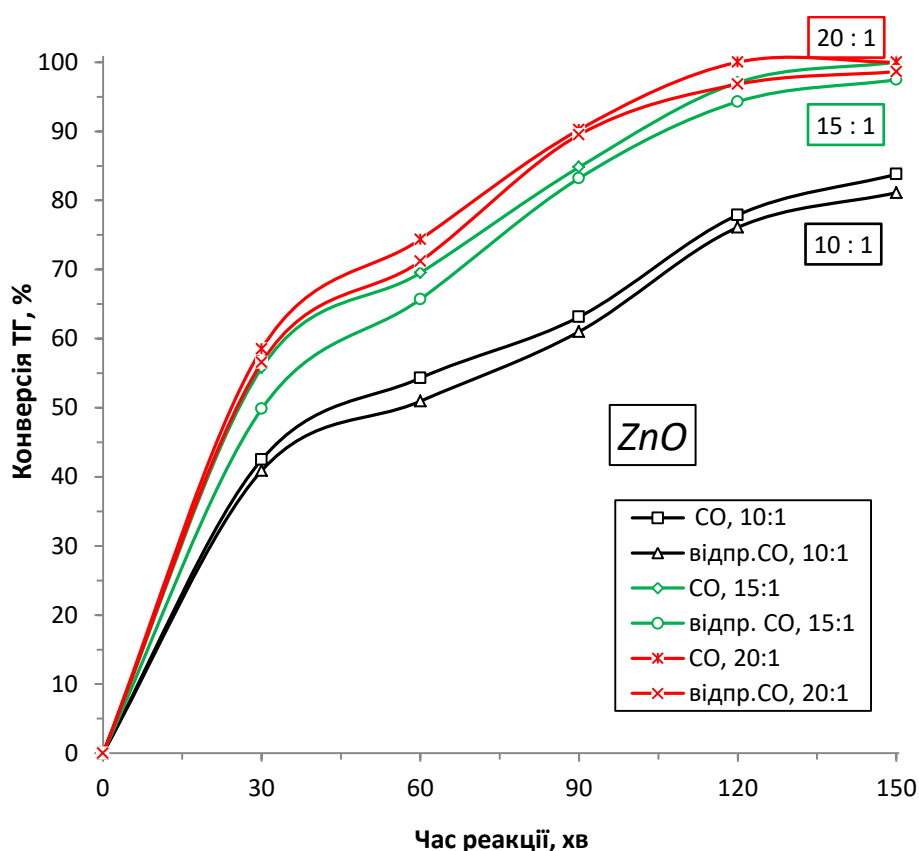


Рисунок 4.5 – Порівняння показників конверсії ТГ, досягнутої на рафінованій та на відпрацьованій соняшниковій олії. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення БС : ТГ – (10 – 20) : 1, вміст ZnO – 0,25 мас. %

Схожі закономірності спостерігаються і у випадку застосування оксиду нікелю (II) як каталізатора процесу трансестерифікації (рис. 4.6). Так, при мольному співвідношенні реагентів – 10 : 1, за використання відпрацьованої

соняшникової олії досягнуто в середньому на 2 % нижчої конверсії ТГ на всьому часовому проміжку реакції, ніж при використанні рафінованої олії. При мольному надлишку спирту – 15 : 1, спостерігається зниження показників конверсії в межах 2,1 – 3,2 % відносно процесу, в якому використовували рафіновану соняшкову олію. А при 20-кратному надлишку бутан-1-олу і за використання відпрацьованої СО середнє падіння показників конверсії ТГ у всьому часовому діапазоні реакції становило 2,2 % на всьому часовому проміжку реакції.

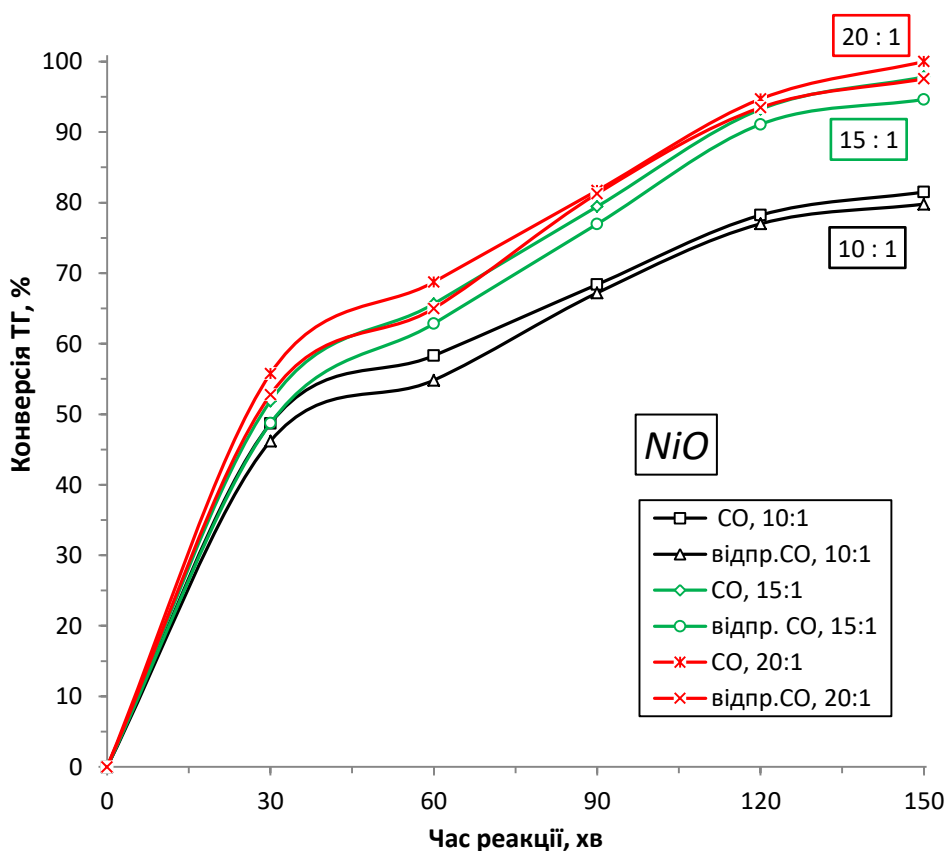


Рисунок 4.6 – Порівняння показників конверсії ТГ, досягнутої на рафінованій та на відпрацьованій СО. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення БС : ТГ – (10 – 20) : 1, вміст NiO – 0,25 мас. %

Як і у випадку реакції, каналізованої оксидом цинку, при застосуванні NiO як каталізатора трансестерифікації відпрацьованої СО, її початкова швидкість при мольних співвідношеннях БС : ТГ – 10 : 1 та 20 : 1 змінюється незначно, порівняно з аналогічними дослідями на рафінованій олії. А при мольному надлишку спирту 15 : 1, початкова швидкість реакції знижується

приблизно на 6 % – з $1,26 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) на рафінованій олії до $1,18 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) на відпрацьованій (табл. 4.4).

Отже, використання в процесі трансестерифікації відпрацьованої соняшникової олії приводить до незначного зниження показників конверсії ТГ в середньому на 2 – 3 %, порівняно з дослідом у яких використовували рафіновану олію. Проте, не зважаючи на це, при використанні відпрацьованої сировини на оксиді цинку за 150 хв реакції досягнуто 97,5 – 98,6 % перетворення ТГ, при мольному надлишку бутан-1-олу – (15–20) : 1, а на оксиді нікелю (II) – 94,6 – 97,6 % конверсії ТГ за тих самих умов.

4.5 Повторне використання оксидів металів як каталізаторів трансестерифікації

Однією з найважливіших переваг гетерогенних каталізаторів в промислових процесах є можливість їх багаторазового використання без значної втрати активності.

Тому на прикладі оксидів цинку та нікелю (II) досліджено вплив повторного використання каталізатора на показники реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом. Для максимального наближення досліду до промислових умов як реагент використовували відпрацьовану соняшкову олію. Процес проводили 150 хв при 383 К, мольному надлишку бутан-1-олу – 20 : 1, та вмісту каталізатора 0,25 мас. %. Загалом для ZnO і NiO проведено дві серії з 5 дослідів, після кожного з яких, каталізатор декантували з реакційної суміші і використовували повторно.

Встановлено, що при 5-кратному повторному використанні оксидів цинку та нікелю (II) в реакції трансестерифікації відпрацьованої СО показники конверсії ТГ на 30 хв та 150 хв, а також початкова швидкість реакції змінюються незначно (табл. 4.5).

Так, при використанні ZnO як каталізатора, на 30 хв реакції стандартне відхилення показників конверсії ТГ для п'яти послідовних дослідів становило 2,1 %, а на 150 хв – всього 1,0 % (рис. 4.7). А конверсія ТГ,

досягнута за 30 хв навіть незначно зростає в діапазоні 0,5 – 3,7 % в окремих повторних дослідах. Водночас, початкова швидкість реакції трансестерифікації навіть дещо зросла з $(1,15 - 1,18) \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) в перших двох дослідах до $(1,22 - 1,25) \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) в наступних трьох (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Показники реакції трансестерифікації відпрацьованої СО бутан-1-олом при повторному використанні гетерогенних каталізаторів ZnO та NiO. Температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення БС : ТГ – 20 : 1, тривалість процесу – 150 хв

№ досліду	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $r \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)
	30 хв	150 хв	
ZnO			
I	56,6	98,6	1,18
II	54,7	98,6	1,15
III	58,4	96,8	1,22
IV	59,3	96,7	1,24
V	59,8	97,3	1,25
NiO			
I	52,8	97,6	1,10
II	56,3	97,0	1,18
III	53,3	98,1	1,11
IV	54,6	96,7	1,14
V	54,1	96,1	1,13

Загалом, як видно з рис. 4.7, на всьому часовому проміжку реакції трансестерифікації криві залежності конверсії ТГ від часу є практично однаковими за характером їх зростання та мають відхилення одна від одної в діапазоні 0,2 – 2,1%.

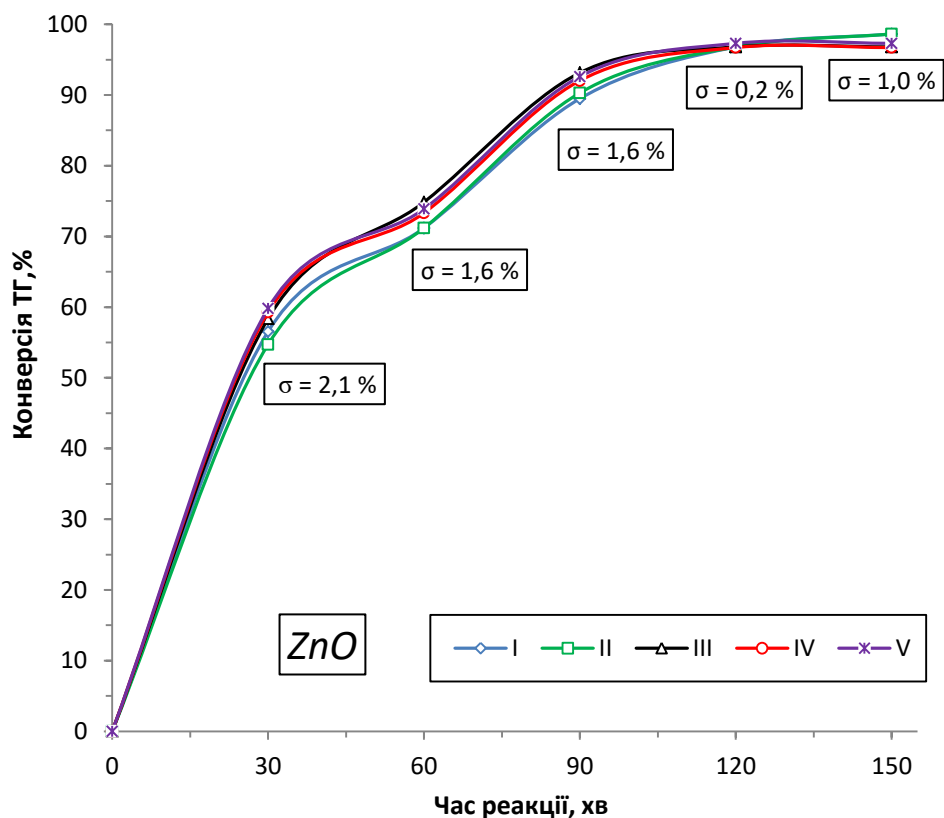


Рисунок 4.7 – Залежності показників конверсії ТГ відпрацьованої СО від часу реакції трансестерифікації при повторному використанні катализатора. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення БС : ТГ – 20 : 1, вміст ZnO – 0,25 мас. %.

* σ – стандартне відхилення показників конверсії ТГ, досягнутої за один і той же час в серії з 5 дослідів

Схожі закономірності характерні і при каталізі реакції трансестерифікації оксидом нікелю (II). На 30 хв реакції стандартне відхилення показників конверсії ТГ становило 1,4 %, а на 150 хв – 0,8 %. Причому як і у випадку з застосуванням ZnO, на 30 хв реакції конверсія ТГ незначно зростає в межах 1,3 – 3,5 %, в деяких повторних дослідях. Початкова швидкість реакції трансестерифікації, каталізованої оксидом нікелю (II), змінюється в діапазоні $(1,1 - 1,18) \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с), що є цілком задовільним показником для даного процесу (табл. 4.5).

Як видно з рис. 4.8 криві залежності конверсії ТГ соняшникової олії від часу реакції трансестерифікації є практично однаковими за характером їх

зростання та у всьому часовому діапазоні реакції мають стандартне відхилення за показниками конверсії 0,8 – 1,7 %.

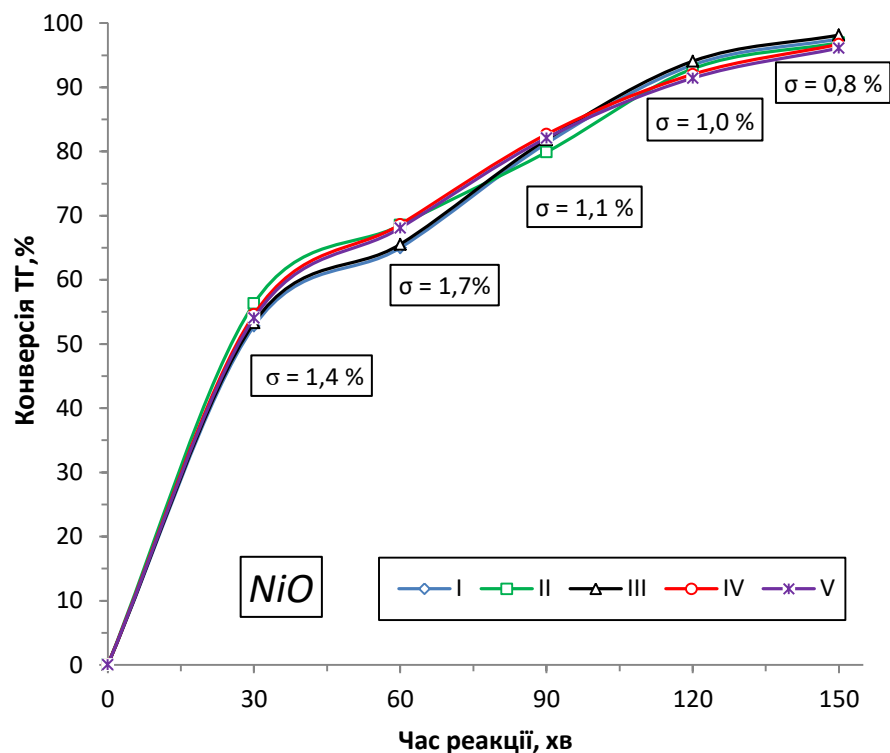


Рисунок 4.8 – Залежності показників конверсії ТГ відпрацьованої СО від часу реакції трансестерифікації при повторному використанні каталізатора. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення БС : ТГ – 20 : 1, вміст NiO – 0,25 мас. %.

* σ – стандартне відхилення показників конверсії ТГ, досягнутої за один і той же час в серії з 5 дослідів

З вищесказаного можна зробити висновок про можливість повторного використання гетерогенних каталізаторів ZnO та NiO в реакції трансестерифікації відпрацьованої соняшникової олії бутан-1-олом. Дані каталізатори дозволяють досягти стабільно високих показників конверсії ТГ та початкової швидкості реакції. А середнє стандартне відхилення показників конверсії ТГ на всьому часовому проміжку реакції становило 1,3 % при застосуванні оксиду цинку і 1,2 % при застосуванні оксиду нікелю (II).

4.6 Дослідження кінетики реакції одержання бутилолеату в присутності оксидів металів

Як відомо, в реакціях трансестерифікації важливим чинником, що впливає на показники процесу є вміст ВЖК в сировині, оскільки поряд з трансестерифікацією ТГ рослинних олій спиртами паралельно відбувається процес естерифікації ВЖК, що містяться в цих оліях. Тому важливим є дослідження параметрів естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом, а також кінетичних закономірностей даного процесу.

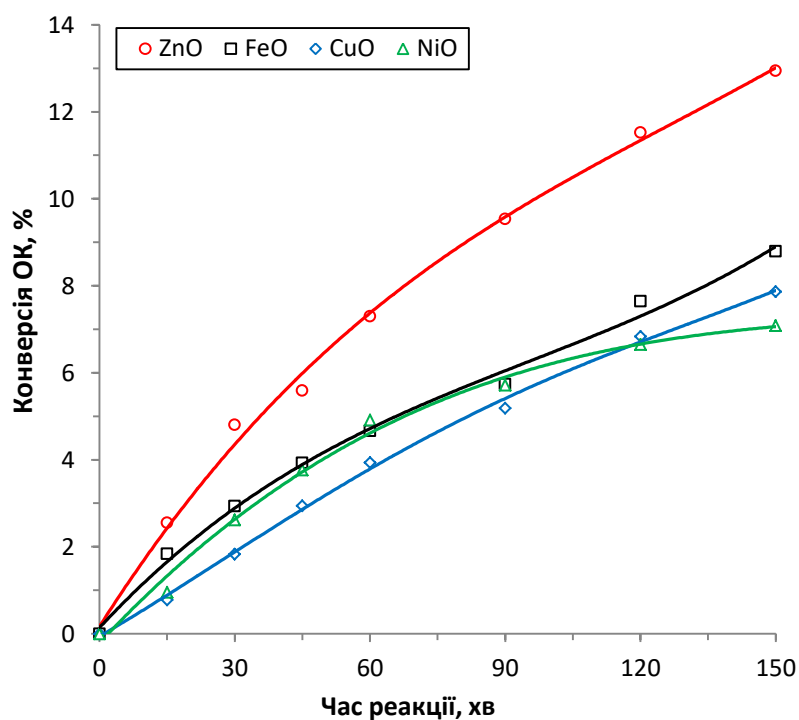


Рисунок 4.9 – Залежності показників конверсії ОК від часу реакції естерифікації в присутності оксидів металів. Температура реакції – 373 К, мольний надлишок бутан-1-олу – 7,6 : 1, вміст каталізатора – 0,25 мас. %.

Процес естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом досліджено в стаціонарних умовах у присутності оксидів цинку, нікелю (II), купруму (II) та заліза (II). Реакцію вели 150 хв за температури 383 К, мольного надлишку спирту – 7,6 : 1 та вмісту каталізатора 0,25 мас. %. Кожних 15 – 30 хв відбирали проби реакційної суміші та визначали її кислотне число. Дані кислотних чисел реакційної суміші при використанні як каталізаторів різних

оксидів металів наведено в табл. 4.6. За зміною КЧ реакційної суміші розраховували конверсію олеїнової кислоти в реакції її естерифікації бутан-1-олом [105].

Таблиця 4.6 – Показники реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксидів металів. Температура реакції – 383 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення БС : ОК – 7,6 : 1.

Час, хв	КЧ реакційної суміші, мг КОН/г			
	ZnO	NiO	CuO	FeO
0	57,8	58,4	58,3	59,4
15	56,3	57,9	57,9	58,3
30	55,0	57,7	57,3	57,6
45	54,5	57,3	56,6	57,0
60	53,5	56,0	56,1	56,6
90	52,3	55,1	55,3	56,0
120	51,1	54,6	54,4	54,8
150	50,3	54,3	53,8	54,1
Конверсія ОК на 150 хв, %	12,9	7,1	7,9	8,8

Як видно з рис. 4.9 в присутності оксиду цинку досягнуто найвищої конверсії ОК на всьому проміжку реакції. Так за 150 хв реакції у присутності ZnO прореагувало майже 13 % олеїнової кислоти, водночас на трьох інших оксидах за 150 хв перетворилося від 7,1 % до 8,8 % ОК. Варто зазначити, що показники конверсії ОК в даному процесі цілком корелюють зі значеннями конверсії ВЖК при трансестерифікації ріпакової та лляної олії етанолом (Розділ 3, табл. 3.8).

Дані закономірності накладають ряд вимог до вмісту ВЖК в сировині при трансестерифікації рослинних олій одноатомними спиртами в присутності оксидів металів як каталізаторів процесу.

Також в процесі досліджень спостерігали зміну агрегатного стану оксиду цинку з дрібнодисперсного порошку до аморфної маси білого

кольору з жовтуватим відтінком. А при каталізі реакції естерифікації оксидом купруму (II) колір реакційного середовища поступово змінювався з жовтуватого до смарагдового (рис. 4.10). В присутності оксидів феруму (II) та нікелю (II) видимих змін кольору реакційного середовища та зміни агрегатного стану реагентів та каталізаторів не виявлено. Можна припустити, що за даних умов оксиди цинку та купруму (II) вступають в реакцію з олеїноюю кислотою з утворенням олеатів відповідних металів.

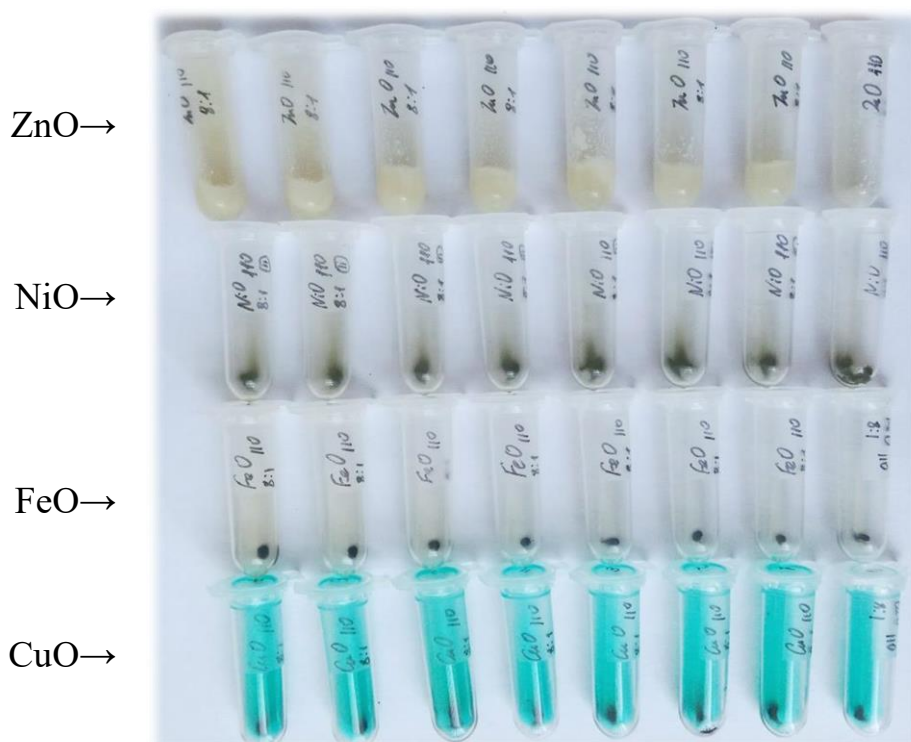


Рисунок 4.10 – Зразки проб реакційної суміші, відібрані під час естерифікації ОК бутан-1-олом у присутності оксидів металів. Температура – 373 К, мольний надлишок спирту – 7,6 : 1, вміст каталізатора – 0,25 мас. %.

За допомогою кондуктометричного аналізу досліджено залежність електричної провідності продуктів реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом від розчинності оксидів металів в реакційній суміші.

У випадку каталізу реакції NiO і FeO каталізатори відфільтровували від реакційної суміші, а при каталізі оксидом цинку продукти реакції охолоджували до повного викристалізування олеату цинку і також відділяли

його фільтруванням. Після чого проводили вимірювання електропровідності отриманих продуктів. Після закінчення реакції естерифікації, каталізованої оксидом купруму (II), даний оксид практично повністю прореагував з олеїною кислотою, та не випадав в осад навіть після охолодження реакційної суміші. Тому виміри електропровідності для CuO здійснювали з розчиненим в продуктах реакції олеатом купруму (II).

Як відомо, присутність навіть невеликої кількості води буде впливати на питому електропровідність досліджуваних розчинів. За значеннями конверсії ОК (табл. 4.6) розраховано вміст води у продуктах реакції.

Дані вимірювання питомої електропровідності продуктів реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом, та масового вмісту води у реакційній суміші наведено в табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Показники питомої електропровідності реакційної суміші та продуктів реакції естерифікації ОК бутан-1-олом. Температура – 383 К, мольне співвідношення БС : ОК – 7,6:1, вміст каталізатора – 0,25 мас. %.

Каталізатор	Модельна суміш бут. : ОК – (7,6 : 1)	NiO	CuO	FeO	ZnO
Питома електро- провідність, мСм/м	0,036	0,045	0,22	0,053	0,058
Вміст H ₂ O, %	0	0,151	0,167	0,187	0,273

Як видно з рис. 4.11 існує лінійна залежність між питомою електропровідністю реакційної суміші та вмісті води у ній. Причому, дана закономірність характерна для тих випадків, в яких з продуктів реакції вдалося відділити каталізатор методом фільтрування. Винятком є реакція, каталізована оксидом купруму (II). Питома електропровідність реакційної суміші в цьому випадку в декілька разів перевищує значення електропровідностей для реакцій проведених в тих самих умовах на інших оксидах металів. Це ще раз свідчить про взаємодію CuO з олеїною кислотою за даних умов проведення реакції та утворення олеату відповідного металу.

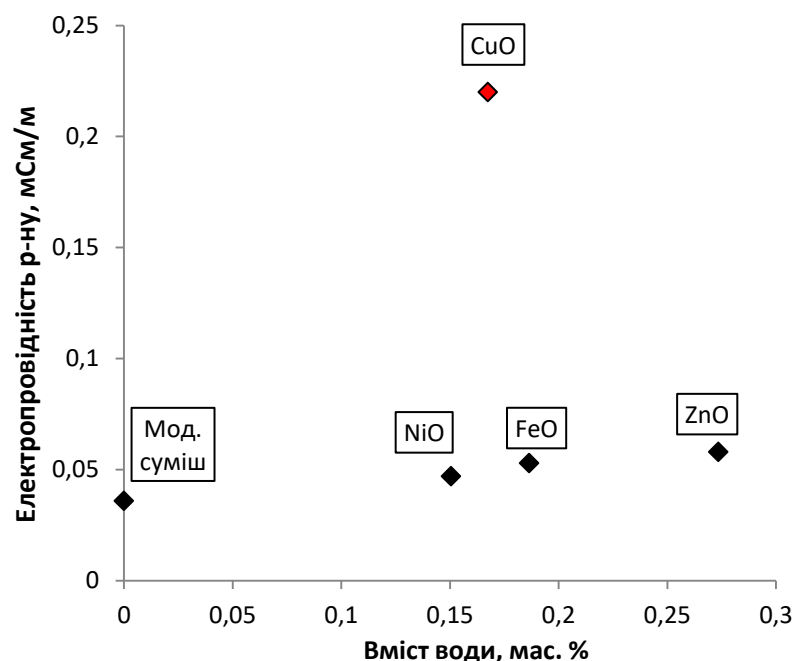


Рис. 4.11 – Залежність питомої електропровідності реакційної суміші від вмісту води в продуктах реакції естерифікації ОК бутан-1-олом. Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення спирт : ОК – 7,6:1, вміст каталізатора – 0,25 мас. %.

Також проведено вимірювання питомої електропровідності реакційної суміші при дослідженні даної реакції на оксидах цинку та нікелю (II) в нестационарних умовах, коли з реакційної суміші відганяли водно-спиртовий азеотроп. Так, після відділення каталізаторів з продуктів реакції електропровідність реакційної суміші становила 0,008 мСм/м для ZnO, та 0,013 мСм/м для NiO, відповідно. Це підтверджує наше припущення про вплив вмісту води в реакційній суміші на її питому електропровідність.

Проте як видно з рис. 4.9 навіть при перетворенні частини ZnO і CuO у відповідні олеати, загалом каталітична активність системи не знижувалася протягом 150 хв процесу порівняно з реакціями, каталізованими оксидами нікелю (II) і феруму (II).

З вищесказаного можна зробити висновок, що оксиди металів окрім каталізу реакції трансестерифікації рослинних олій спиртами прискорюють також паралельну реакцію естерифікації ВЖК, що містяться в рослинних оліях. Також встановлено, що оксиди цинку та купруму (II) вступають в

реакцією з олеїною кислотою, утворюючи відповідні олеати. Тому застосування їх як каталізаторів трансестерифікації є обмеженим при високому вмісті ВЖК в сировині.

Кінетичні закономірності реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом в стаціонарних умовах досліджено в присутності каталізаторів – оксидів цинку та нікелю (II). Реакцію вели 150 хв за температури 373 – 388 К при мольному співвідношенні спирт : ОК – 7,6 : 1 та вмісті каталізатора 0,25 мас. %.

Оскільки процес естерифікації проводили з достатньо високим надлишком бутан-1-олу, то за спиртом приймаємо нульовий порядок реакції. Водночас олеїнова кислота є слабкою і її дисоціація відбувається незначно, тому приймаємо перший порядок реакції за кислотою. Кожних 15 – 30 хв з реактора відбирали проби реакційної суміші, визначали її кислотне число (табл. 4.8) та розраховували поточну концентрацію олеїнової кислоти.

Таблиця 4.8 – Показники реакції естерифікації ОК бутан-1-олом у присутності оксидів цинку та нікелю (II). Вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення БС : ОК – 7,6 : 1.

Час, хв	КЧ реакційної суміші, мг КОН/г							
	ZnO				NiO			
Температура реакції, К	373	378	383	388	373	378	383	388
0	57,6	57,7	58,9	58,7	59,7	58,5	60,3	60,3
15	56,4	56,4	57,2	54,2	59,1	58,1	59,5	58,0
30	55,3	55,5	55,8	52,7	57,9	58,1	59,0	57,2
45	55,0	55,2	55,1	51,4	57,6	57,4	58,6	56,3
60	54,5	54,5	54,2	51,0	57,3	57,0	57,4	55,5
90	54,3	53,6	52,6	48,6	57,0	56,8	56,4	54,7
120	53,8	52,6	51,1	46,6	56,7	56,7	55,4	54,2
150	53,5	52,1	50,4	44,9	56,5	56,4	55,0	53,4

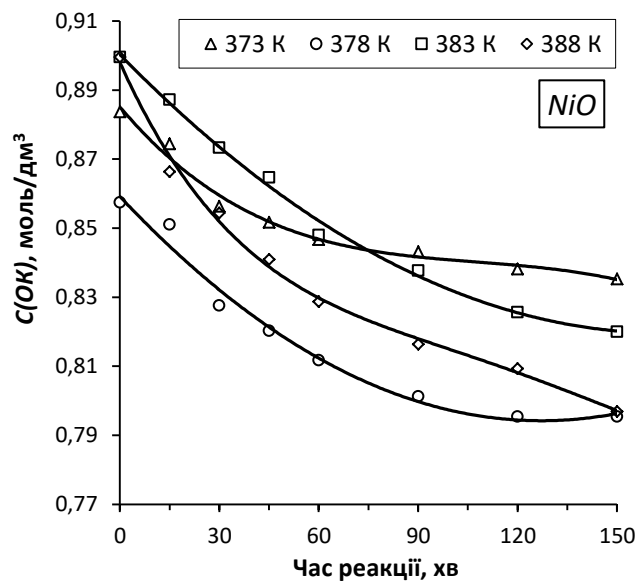
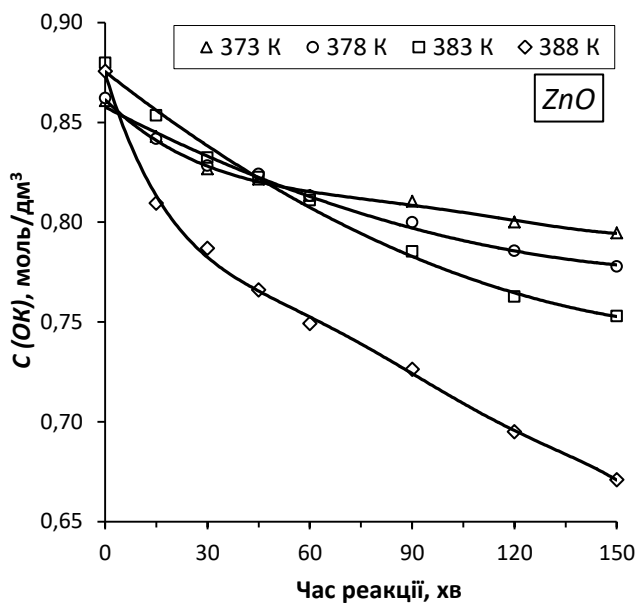


Рисунок 4.12 – Кінетичні криві витрати ОК у реакції її естерифікації бутан-1-олом у присутності оксидів металів. Температура – (373–388) K, мольне співвідношення спирт : ОК – 7,6:1, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, каталізатор – (а) – ZnO, (б) – NiO

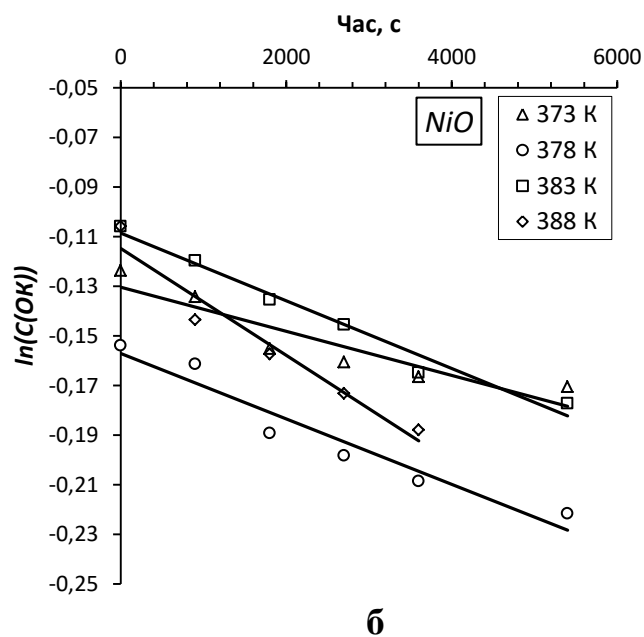
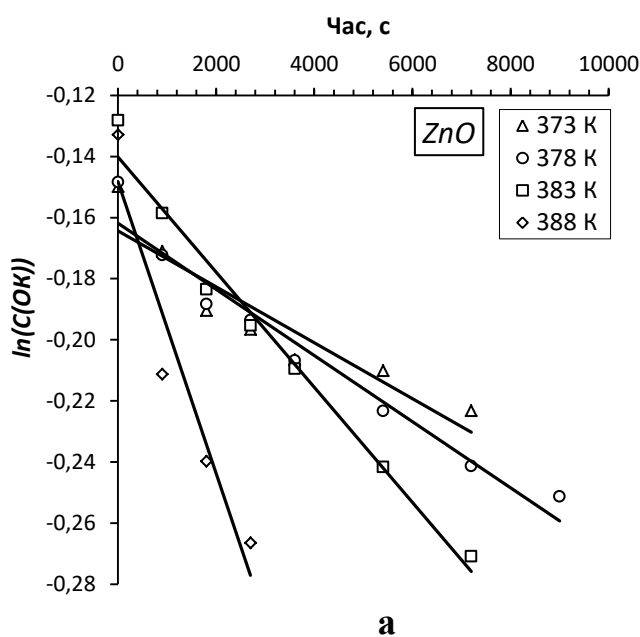


Рисунок 4.13 – Напівлогарифмічні залежності витрати ОК від часу її естерифікації бутан-1-олом у присутності ZnO – (а) та NiO – (б) для різної температури реакції. Вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення спирт : ОК – 7,6:1

Залежності зміни концентрації олеїнової кислоти з часом для реакції, каталізованої ZnO та NiO зображено на рис. 4.12а та 4.12б відповідно.

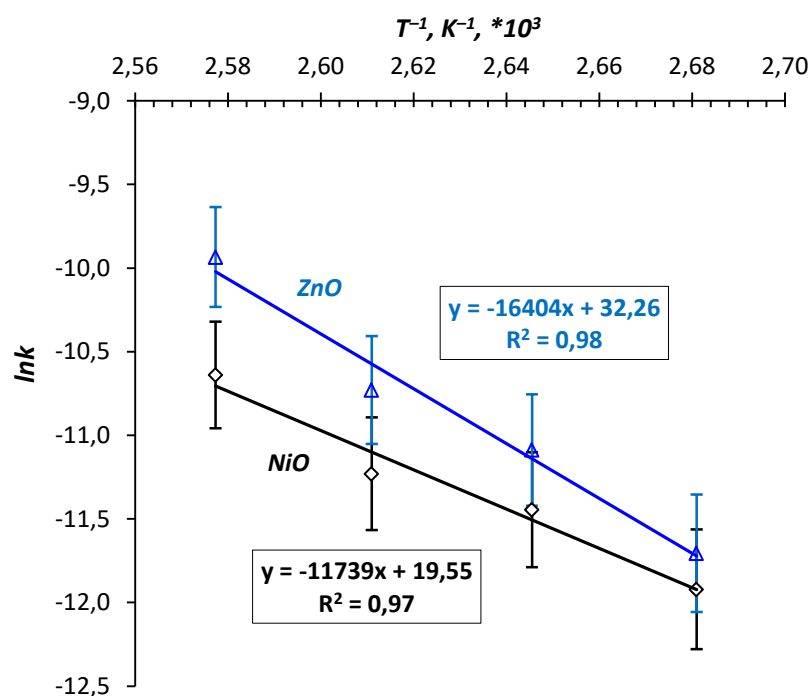


Рисунок 4.14 – Арреніусівська залежність для реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності каталізаторів, ZnO та NiO (планки похибок – 3 %).

Як видно з рис. 4.13а та 4.13б у координатах $\ln(C(OK)) - (\text{час})$ відбувається випрямлення кінетичних кривих зображених на рис. 4.12а та 4.12б відповідно. Це підтверджує правильність прийняття першого порядку реакції за кислотою. За кутом нахилу цих кривих розраховано ефективні константи швидкості реакції естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом в присутності оксидів цинку та нікелю (II), значення яких включають концентрацію активних центрів на поверхні гетерогенного каталізатора (табл. 4.9) [105].

Таблиця 4.9 – Кінетичні показники реакції естерифікації ОК бутан-1-олом у присутності оксидів цинку та нікелю (II). Вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення БС : ОК – 7,6 : 1.

Каталізатор	K _{еф.} , дм ³ /моль*10 ⁵				E, кДж/моль	k ₀ , с ⁻¹
	Температура, К	373	378	383		
ZnO	0,83	1,53	2,19	4,85	136,4	1,4*10 ¹³
NiO	0,66	1,07	1,33	2,40	97,6	4,1*10 ⁷

За залежністю $\ln(k) = f(T^{-1})$, наведеною на рис. 4.14, розраховані значення ефективної енергії активації реакції між олеїною кислотою та бутан-1-олом а також передекспоненційні множники (табл. 4.9) [105].

Також досліджено реакцію естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом в нестационарних умовах, з відгонкою водно-спиртового азеотропу з реакційного середовища. Досліди проводили 360 хв в присутності оксидів цинку та нікелю (II), за середньої температури реакції 399–401 К при початковому мольному співвідношенні спирт : ОК – 3,6 : 1 та вмісті каталізатора – 0,25 мас. %.

За визначеними кислотними числами реакційної суміші на початку реакції естерифікації та по завершенні процесу, розраховували конверсію ОК. При каталізі реакції оксидом цинку досягнуто 75,9 % перетворення ОК, а в присутності оксиду нікелю (II) конверсія ОК становила 47,5 %.

Отримані при дослідженні кінетики даної реакції в стаціонарних умовах значення енергії активації та передекспоненційного множника застосовано для теоретичного розрахунку конверсії ОК в реакції її естерифікації бутан-1-олом в нестационарних умовах.

Оскільки реакція естерифікації ОК бутан-1-олом в присутності гетерогенного каталізатора є бімолекулярною, то рівняння швидкості даної реакції для квазігомогенної моделі можна записати як [105]:

$$r = k \cdot C_{OK} \cdot C_{BC}, \quad (4.1)$$

де k – ефективна константа швидкості реакції естерифікації, що враховує масову частку каталізатора в реакційній суміші, $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$;

C_{OK} і C_{BC} – мольні концентрації ОК та бутан-1-олу, відповідно, $\text{моль}/\text{дм}^3$.

Інтегруючи рівняння швидкості (4.1) отримуємо вираз:

$$k\tau = \frac{1}{C_{OK}^0 - C_{BC}^0} \cdot \ln\left(\frac{C_{BC}^0}{C_{OK}^0} \cdot \frac{C_{OK}^0 - C_{OK}}{C_{BC}^0 - C_{OK}}\right), \quad (4.2)$$

де C_{OK}^0 і C_{BC}^0 – початкові мольні концентрації ОК та бутан-1-олу, відповідно, моль/дм³;

τ – час реакції олеїнової кислоти з концентрацією C_{OK} , с.

Константи швидкості k розраховували для середньої температури реакції естерифікації ОК бутан-1-олом, за показниками енергії активації та передекспоненційного множника, розрахованих для стаціонарних умов проведення даної реакції (табл. 4.9). Також розраховано початкові концентрації реагентів (C_{OK}^0 і C_{BC}^0), які враховували зміну масової частки оксиду металу в реакційній суміші і об'єм бутан-1-олу, що відганявся в насадку Діна-Старка. За значеннями констант швидкості реакції і початкових концентрацій реагентів за формулою (4.2) розраховано концентрацію ОК на 360 хв (C_{OK}), а звідси і теоретичні значення конверсії олеїнової кислоти ($K_{OK}^{теор.}$).

Таблиця 4.10 – Розрахунок конверсії ОК для реакції естерифікації її бутан-1-олом у присутності оксидів цинку та нікелю (II) в нестационарних умовах. Початковий вміст каталізатора – 0,25 мас. %, початкове мольне співвідношення спирт : ОК – 3,6 : 1.

	Середня температура реакції, К	k , дм ³ /(моль·с)	C_{OK}^0	C_{BC}^0	C_{OK} ,	$K_{OK}^{теор.}$, %
			моль/дм ³			
ZnO	399	$2,4 \cdot 10^{-5}$	1,97	4,16	1,576	80,0
NiO	401	$1,0 \cdot 10^{-5}$			1,074	53,7

Варто зазначити, що розраховані теоретичні значення конверсії ОК, для реакції її естерифікації бутан-1-олом в нестационарних умовах, відрізняються від реальних значень конверсії ОК всього на 4,1 % у присутності ZnO та 6,2 % у присутності NiO.

З цього можна зробити висновок, що показники енергії активації та передекспоненційного множника розраховані коректно, а дана кінетична

модель адекватно описує процес естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом при застосуванні оксидів металів як каталізаторів процесу.

Отримані кінетичні закономірності також можна використати для визначення технологічних параметрів в процесі трансестерифікації рослинних олій одноатомними спиртами, де реакція естерифікації є побічною.

Висновки до розділу

Встановлено, такі оптимальні умови для реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом в присутності оксидів металів: вміст каталізатора – 0,25 мас. % , мольне співвідношення спирт : ТГ – (15–20) : 1.

Досліджено вплив оксидів різних металів, як каталізаторів трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом та запропоновано такий ряд каталізаторів за конверсією ТГ на 150 хв реакції: $ZnO \approx NiO \geq CuO > Co_3O_4 \geq Co_2O_3 \approx FeO$.

Показано, що використання оксидів цинку і нікелю (II) як каталізаторів трансестерифікації відпрацьованої соняшникової олії дозволяє досягнути всього на 2 – 3 % нижчих показників конверсії ТГ, порівняно з використанням рафінованої олії. Зокрема за 150 хв реакції досягнуто 94,6 – 98,6 % перетворення ТГ при вмісті каталізатора – 0,25 мас. % і мольному надлишку спирту – (15–20) : 1. Що свідчить про можливість використання досліджених каталізаторів у процесі трансестерифікації відпрацьованих рослинних олій.

Встановлено, що після 5-ти повторних використань оксидів цинку та нікелю (II) в реакції трансестерифікації відпрацьованої соняшникової олії бутан-1-олом показники конверсії ТГ, а також початкова швидкість реакції змінюються незначно. А середнє відхилення показників конверсії ТГ для обох оксидів при їх повторному застосуванні не перевищувало 1,3 %. Це вказує на можливість багаторазового використання даних оксидів металів при алкоголізі відпрацьованої соняшникової олії бутан-1-олом.

Виявлено, що в процесі естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом в стаціонарних умовах найактивнішим серед досліджених оксидів металів виявився оксид цинку – 12,9 % перетворення ОК, а всі інші забезпечували приблизно однакову конверсію кислоти – 7,1–8,8 %. Встановлено, що за даних умов оксиди цинку та купруму (II) реагують з олеїновою кислотою з утворенням олеатів відповідних металів. А отже, при достатньо високому вмісті ВЖК в олії їх застосування є обмеженим.

Для ZnO і NiO досліджено вплив температури на перебіг реакції в стаціонарних умовах та розраховані її кінетичні характеристики – визначені ефективні константи швидкості, за якими розраховано енергію активації та передекспоненційний множник. Показано, що за вмісту 0,25 мас. % гетерогенного каталізатора в реакційній суміші та 7,6-кратного мольного надлишку спирту кінетичне рівняння реакції естерифікації має перший порядок за олеїновою кислотою [105].

Отримані значення енергії активації та передекспоненційного множника застосовано для розрахунку конверсії ОК в реакції її естерифікації бутан-1-олом в нестаціонарних умовах. Розраховані теоретичні значення конверсії ОК відрізняються від їх реальних значень всього на 4,1 % та 6,2 % у присутності ZnO та NiO, відповідно. Що свідчить про коректність розрахунку показників енергії активації та передекспоненційного множника та адекватність запропонованої кінетичної моделі для опису процесу естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом у присутності оксидів металів [105].

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ АЛКОГОЛІЗУ ТРИГЛЦЕРИДІВ АЛІФАТИЧНИМИ СПИРТАМИ У ПРИСУТНОСТІ ОКСИДІВ МЕТАЛІВ

5.1 Закономірності використання УЗ випромінювання в процесах трансестерифікації

5.1.1 Вплив ультразвуку на показники процесу етанолізу соняшникової олії в присутності гетерогенних каталізаторів

З літературних джерел відомо приклади використання кавітаційних пристроїв у технології виробництва біодизелю, що дозволяє значно скоротити час хімічної реакції, інтенсифікувати перемішування реакційної суміші, а також впливає на каталітичну активність каталізаторів [106,107]. Саме тому досліджено вплив ультразвукових коливань на показники процесу трансестерифікації соняшникової олії етанолом у присутності оксидів металів як каталізаторів. Досліди проводили при постійній дії ультразвуку на реакційну суміш, температура реакції становила – 348 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення етанол : ТГ – 3,8 : 1, час реакції – 150 хв. В якості гетерогенних каталізаторів використано оксиди металів з ряду: ZnO, NiO, CuO, FeO, SnO₂ і Co₂O₃. Результати досліджень наведено в табл. 5.1, поряд з результатами аналогічних дослідів без використання УЗ обробки реакційної суміші.

Встановлено, що проведення реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом в присутності УЗ коливань по-різному впливає на показники конверсії ТГ та початкової швидкості реакції (рис. 5.1).

Застосування УЗ під час реакції, проведеної на каталізаторах CuO, ZnO, NiO та SnO₂, призводить до зниження конверсії ТГ на 30 хв реакції на 4,0 – 9,9 %, а конверсія, досягнута на 150 хв знижується на 3,6 – 9,0 %, порівняно з показниками реакції, яку здійснюють без використання акустичних коливань.

Таблиця 5.1 – Показники процесу трансестерифікації ТГ соняшникової олії етанолом у присутності оксидів металів при постійній дії УЗ та за його відсутності. Температура – 348 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення спирт : ТГ – 3,8 : 1.

Каталізатор	Конверсія ТГ, %				Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $r \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)	
	30 хв		150 хв		без УЗ	УЗ
	без УЗ	УЗ	без УЗ	УЗ		
ZnO	76,7	66,8	95,3	88,2	3,75	3,26
NiO	64,7	57,1	94,2	86,9	3,16	2,79
CuO	45,0	37,0	75,6	72,0	2,20	1,81
FeO	53,7	55,8	81,1	83,0	2,63	2,73
SnO ₂	73,3	69,3	88,2	79,2	3,58	3,38
Co ₂ O ₃	39,3	42,8	64,5	65,5	1,92	2,09

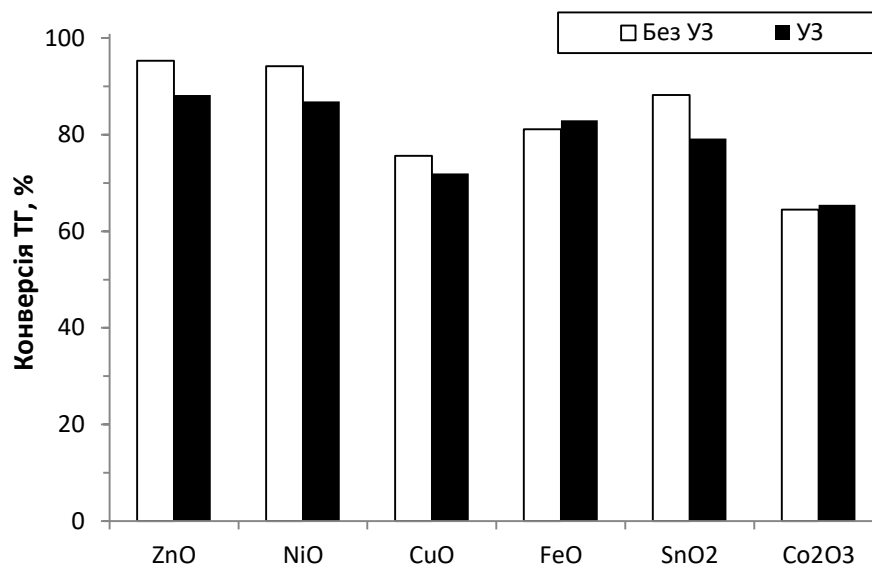


Рисунок 5.1 – Вплив постійної дії УЗ на конверсію ТГ, досягнуту за 150 хв реакції трансестерифікації. Температура – 348 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення етанол : ТГ – 3,8 : 1

Проте, варто зазначити, що у присутності каталізаторів Co₂O₃ і FeO конверсія ТГ в полі УЗ хвиль навпаки зростає на 2,1 і 3,5 % на 30 хв реакції, та на 1,0 та 1,9 % на 150 хв реакції, відповідно (табл. 5.1). А з рис. 5.2 видно, що дана

закономірність є не випадковою і спостерігається на всьому проміжку реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом.

Зміна початкових швидкостей реакції трансестерифікації повністю корелює зі зміною показників конверсії ТГ соняшникової олії – при використанні CuO, ZnO, NiO та SnO₂ як каталізаторів, початкова швидкість реакції зменшується, а на каталізаторах Co₂O₃ і FeO – незначно зростає (табл. 5.1).

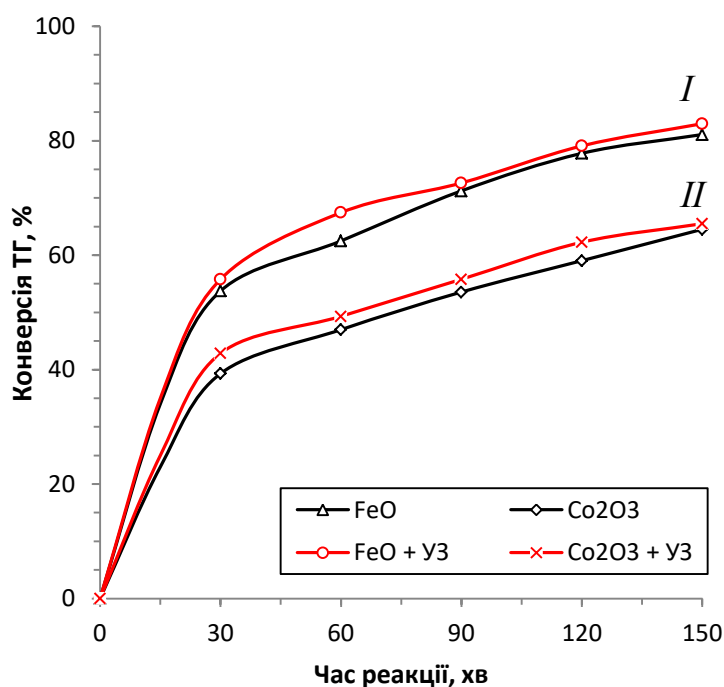


Рисунок 5.2 – Залежність конверсії ТГ від часу реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом, при постійній дії УЗ та за його відсутності на FeO – (I) і Co₂O₃ – (II). Температура – 348 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %.

%, мольне співвідношення етанол : ТГ – 3,8 : 1

Можна зробити висновок, що вплив УЗ випромінювання на процес трансестерифікації залежить від виду оксиду металу, що застосовується як каталізатор даного процесу.

Як і при дослідженні впливу вмісту води в етанолі (Розділ 3) додатково за аналогічних умов вивчено вплив постійної дії ультразвуку на показники реакції трансестерифікації ТГ соняшникової олії (табл. 5.2).

Таблиця 5.2 – Вплив УЗ на показники реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом. Температура – 348 К, каталізатор – ZnO, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення спирт : ТГ – 5,7 : 1

УЗ	Вміст води в етанолі, мас. %	Конверсія ТГ, %		Початкова швидкість реакції, $r \cdot 10^4$, моль/(л*с)
		30 хв	150 хв	
–	0	85,0	99,1	3,78
–	5	84,6	98,5	3,77
+	5	79,5	91,4	3,54
–	10	83,7	94,8	3,72
+	10	75,2	87,2	3,35

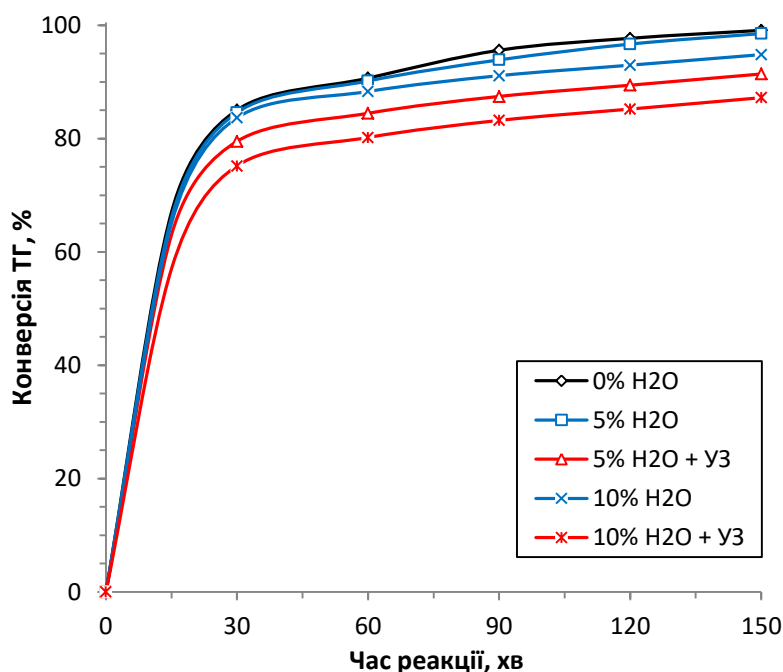


Рисунок 5.3 – Залежності конверсії ТГ соняшникової олії від часу реакції при наявності води у етанолі та постійній дії УЗ. Температура реакції – 348 К, тривалість – 150 хв, концентрація каталізатора ZnO – 0,25 мас. %, мольне співвідношення етанол : ТГ – 5,7 : 1

Характерно, що поряд з використанням сировини з невеликим вмістом води, застосування УЗ приводить до ще більшого зниження початкової швидкості реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом. Так при 5 % вмісті води в етанолі і постійній дії УЗ початкова швидкість реакції

зменшується на 6,1 % відносно досліду без дії ультразвуку на реакційну суміш. А при 10 % вмісті води в сировині дія УЗ веде до зменшення початкової швидкості реакції трансестерифікації майже на 10 % (табл. 5.2).

Як видно з кінетичних залежностей, зображених на рис. 5.3, використання постійної дії ультразвукових коливань у процесі трансестерифікації соняшникової олії етанолом приводить до суттєвого зниження конверсії тригліцеридів у всьому часовому діапазоні проведення реакції.

Можна припустити, що при дії УЗ на реакційне середовище в рідкій фазі виникає явище кавітації. Мікробульбашки, які при цьому утворюються біля поверхні гетерогенного каталізатора зменшують таким чином ефективну площу контакту його поверхні з реагентами. Відповідно, це призводить до зниження показників конверсії ТГ та початкової швидкості реакції трансестерифікації соняшникової олії етанолом.

5.1.2 Застосування УЗ в гетерогенно-каталітичній реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом

При дослідженні процесу трансестерифікації багато уваги було приділено застосуванню УЗ випромінювання як ефективного інструменту для інтенсифікації хімічних процесів.

Отримані екстремальні залежності конверсії ТГ від концентрації каталізатора у реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом у присутності FeO (Розділ 4) характерні також і при застосуванні постійного УЗ випромінювання на реакційну суміш (рис. 5.4).

Вплив УЗ коливань на показники реакції трансестерифікації, каталізованої оксидом феруму (II), досліджено при різній концентрації каталізатора. Реакцію вели 150 хв за температури 383 К та при мольному співвідношенні БС : ТГ – 10 : 1.

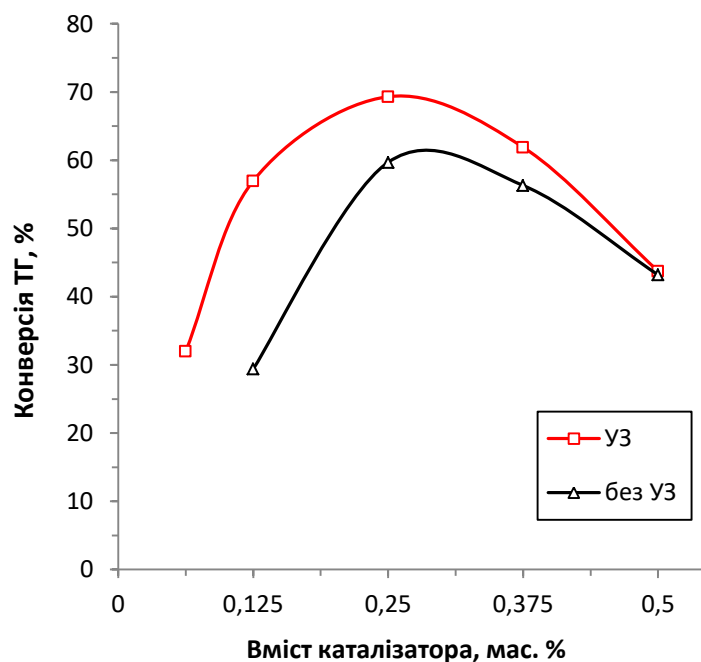


Рисунок 5.4 – Вплив УЗ на конверсію ТГ на 150 хв реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом при різному вмісті каталізатора FeO.

Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення БС : ТГ – 10 : 1

Як видно з рис. 5.4, за даних умов процесу застосування ультразвуку дозволяє досягнути значного приросту конверсії ТГ соняшникової олії визначеної на 150 хв реакції трансестерифікації у присутності гетерогенного каталізатора – оксиду купруму (II). Причому, є чітка залежність між величиною приросту конверсії ТГ, зумовленого дією УЗ випромінювання, та масовою часткою каталізатора в реакційній суміші. Так, при вмісті FeO – 0,125 % мас. застосування УЗ дозволяє досягти збільшення конверсії ТГ, досягнутої за 150 хв реакції, на 27,6 %. Водночас, при збільшенні концентрації каталізатора до 0,25 % мас. і дії ультразвуку на реакційне середовище – кінцева конверсія ТГ зросла на 9,6 %. Подальше збільшення вмісту FeO до 0,375 % мас. приводить до вже не такого значного приросту конверсії ТГ соняшникової олії – на 150 хв приріст конверсії становив всього 5,6 %. А при 0,5 % мас. каталізатора в реакційній суміші застосування ультразвуку практично не впливає на кінцеву конверсію ТГ (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Вплив УЗ випромінювання на показники процесу трансестерифікації ТГ соняшникової олії бутан-1-олом при різному вмісті оксиду феруму (II). Температура реакції – 383 К, мольне співвідношення БС : ТГ – 10 : 1.

Вміст каталізатора FeO, % мас.	Конверсія ТГ, %				Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $\text{г} \cdot 10^4 / (\text{дм}^3 \cdot \text{с})$	
	30 хв		150 хв		без УЗ	УЗ
	без УЗ	УЗ	без УЗ	УЗ		
0,125	7,1	16,9	29,4	57,0	0,22	0,51
0,25	42,1	57,0	59,7	69,3	1,27	1,73
0,375	36,1	45,5	56,3	61,9	1,10	1,38
0,5	5,9	12,3	43,2	43,7	0,18	0,37

Дещо іншими є закономірності зміни початкової швидкості реакції трансестерифікації при застосуванні УЗ випромінювання. Як видно з табл. 5.3 застосування УЗ за даних умов приводить до збільшення початкової швидкості реакції трансестерифікації в 1,3 – 2,3 рази в залежності від концентрації каталізатора, в порівнянні з аналогічними дослідями без дії УЗ на реакційне середовище.

Враховуючи все вищесказане, можна зробити висновок про ефективність застосування УЗ випромінювання для інтенсифікації реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом на гетерогенному каталізаторі FeO в широкому діапазоні концентрацій даного каталізатора.

Результати, отримані при трансестерифікації ТГ соняшникової олії бутан-1-олом у полі УЗ хвиль та в присутності оксидів різних металів як каталізаторів процесу, показують, що акустичні коливання по-різному впливають на конверсію ТГ на різних стадіях процесу (табл. 5.4).

Так застосування УЗ під час каталізу реакції трансестерифікації NiO, CuO та Co₂O₃ призводить до зниження конверсії ТГ на початковій стадії на

1,4 % – 3,7 % порівняно з показниками реакції, яку здійснюють без використання акустичних коливань. У присутності каталізаторів ZnO і Co₃O₄ на 30 хв реакції конверсія ТГ в полі УЗ хвиль навпаки зростає на 4,8 % та 3,2 % відповідно. А застосування УЗ під час каталізу реакції трансестерифікації оксидом феруму (II) на 30 хв дозволяє досягнути найбільшого зростання конверсії ТГ серед запропонованих каталізаторів – майже на 15 %.

Таблиця 5.4 – Вплив УЗ на конверсію ТГ в реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом. Температура реакції – 383 К, концентрація каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення БС : ТГ – 10 : 1

Каталізатор	Конверсія ТГ, %				Початкова швидкість реакції трансестерифікації, г*10 ⁴ , моль/(дм ³ ·с)	
	30 хв		150 хв		без УЗ	з УЗ
	без УЗ	з УЗ	без УЗ	з УЗ		
ZnO	42,5	47,3	83,8	82,3	1,28	1,44
NiO	48,7	44,0	81,5	80,7	1,48	1,34
CuO	38,9	37,3	78,2	75,7	1,18	1,13
FeO	42,1	57,0	59,7	69,3	1,27	1,73
Co ₃ O ₄	22,5	25,7	61,8	62,3	0,68	0,78
Co ₂ O ₃	21,0	17,3	59,9	59,0	0,63	0,53

Щодо конверсії ТГ на глибших стадіях їх перетворення, то вплив УЗ хвиль у присутності всіх досліджених каталізаторів за винятком оксиду заліза практично відсутній (рис. 5.5). Конверсія ТГ при застосуванні УЗ на 150 хв реакції в присутності вказаних каталізаторів навіть знижується на 0,8 % – 2,5 %, а при каталізі Co₃O₄ її збільшення становить всього 0,5 %. Застосування УЗ дає видимий ефект лише під час каталізу реакції оксидом заліза. У цьому випадку вдається досягнути на 9,6 % вищої конверсії ТГ на 150 хв реакції, порівняно з процесом без використання УЗ (табл. 5.4).

Початкова швидкість реакції трансестерифікації ТГ бутан-1-олом у присутності ZnO, NiO, CuO і FeO при застосуванні УЗ та за його відсутності відрізняється незначно і знаходиться в межах (1,13–1,48)*10⁻⁴ моль/(дм³·с) і

лише в реакції у присутності FeO із застосуванням УЗ швидкість досягає $1,73 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с). Початкова швидкість трансестерифікації ТГ у присутності оксидів кобальту є приблизно в 1,5–2 рази нижчою, ніж при застосуванні інших оксидних каталізаторів (табл. 5.4).

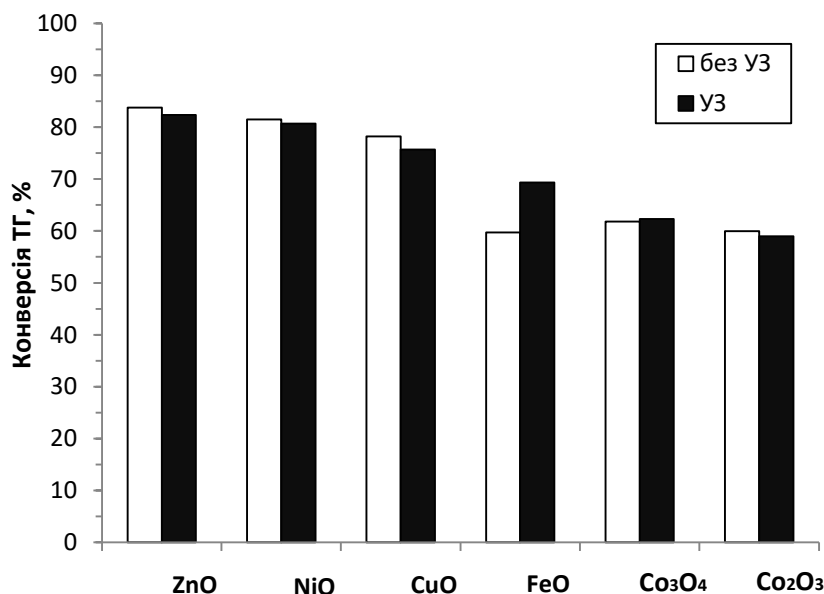


Рисунок 5.5 – Вплив дії УЗ на конверсію ТГ за 150 хв реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом. Температура – 383 К, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, мольне співвідношення спирт : ТГ – 10 : 1

Одержані результати дозволяють розташувати досліджені каталізатори – оксиди d-металів, за конверсією ТГ на 150 хв реакції трансестерифікації у присутності УЗ коливаних у такий ряд:



Отже, з вищесказаного можна зробити висновок, що як і при трансестерифікації соняшникової олії етанолом (Розділ 3), вплив УЗ випромінювання на показники реакції трансестерифікації залежить від виду оксиду металу, який використовується. А значний приріст конверсії ТГ спостерігається тільки в реакції каталізованій оксидом феруму (II).

Також вивчено вплив УЗ хвиль на конверсію тригліцеридів соняшникової олії в реакції її трансестерифікації бутан-1-олом при різних мольних співвідношеннях реагентів. Процес проводили за температури 383 К

на каталізаторі FeO при мольних співвідношеннях спирт : ТГ в інтервалі (10–20) : 1 при постійній дії УЗ випромінювання та без нього.

Як видно з рис. 5.6, при мольному співвідношенні БС : ТГ – 10 : 1 застосування УЗ випромінювання в процесі трансестерифікації на гетерогенному каталізаторі FeO дозволяє значно підвищити конверсію ТГ на всьому часовому проміжку реакції. Так, на 30 хв можна спостерігати значний «стрибок» конверсії ТГ. А в період з 30 хв по 150 хв криві залежності конверсії ТГ від часу мають приблизно один і той же кут нахилу, що свідчить про незначний вплив ультразвуку на пізніх стадіях реакції.

Водночас при збільшенні мольного надлишку бутан-1-олу більш як 10 : 1, вплив ультразвуку на параметри реакції трансестерифікації вже не такий значний як при співвідношенні БС : ТГ – 10 : 1, а на окремих стадіях процесу взагалі спостерігається невелике зниження конверсії ТГ у порівнянні з аналогічним процесом без застосування УЗ випромінювання (рис. 5.7, табл. 5.5).

Таблиця 5.5 – Вплив УЗ випромінювання на показники процесу трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом при різних мольних співвідношеннях реагентів. Температура – 383 К, вміст каталізатора FeO – 0,25 % мас.

Мольне співвідношення БС : ТГ	Конверсія ТГ, %				Початкова швидкість реакції трансестерифікації, $r \cdot 10^4$, моль/(дм ³ ·с)	
	30 хв		150 хв		без УЗ	УЗ
	без УЗ	УЗ	без УЗ	УЗ		
10 : 1	42,1	57,0	59,7	69,3	1,27	1,73
12 : 1	45,3	46,4	72,8	73,1	1,29	1,32
15 : 1	49,8	46,2	94,0	93,5	1,21	1,12
20 : 1	53,2	52,3	100,0	98,4	1,11	1,09

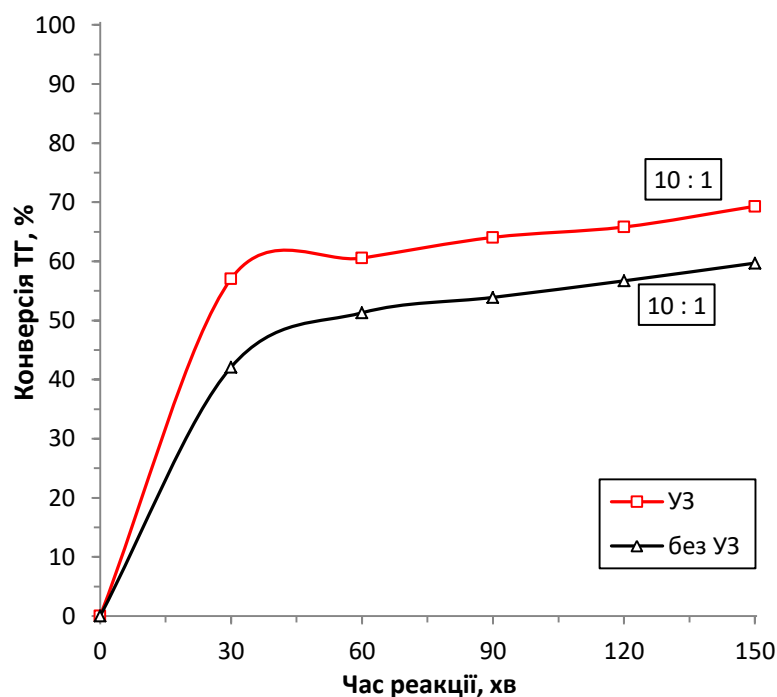


Рисунок 5.6 – Вплив УЗ на конверсію ТГ соняшникової олії в реакції її трансестерифікації бутан-1-олом. Температура реакції – 383 К, вміст каталізатора FeO – 0,25 мас. %, мольне співвідношення спирт : ТГ – 10 : 1

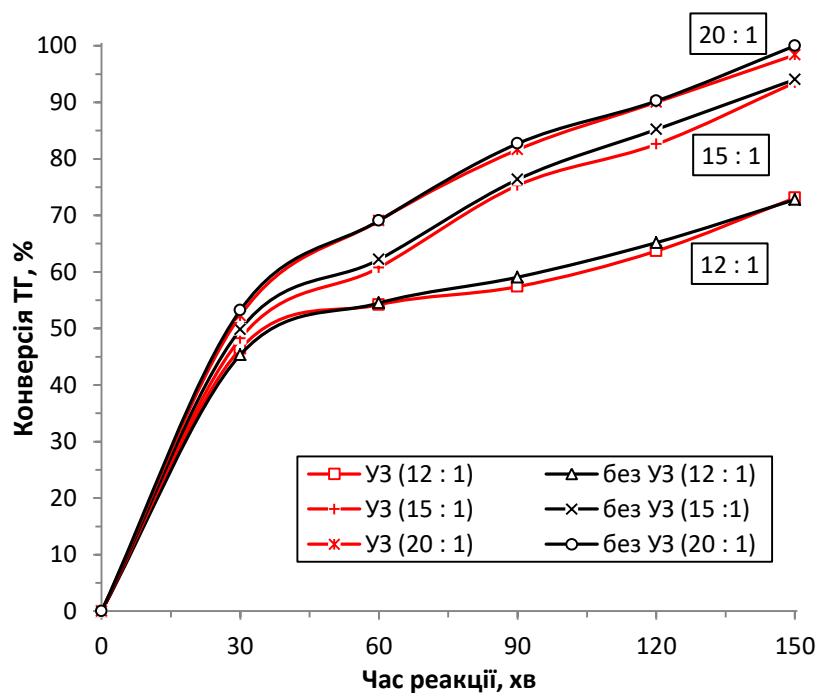


Рисунок 5.7 – Залежність конверсії соняшникової олії від часу проведення реакції при постійній дії УЗ та за його відсутності. Температура реакції – 383 К, вміст каталізатора FeO – 0,25 мас. %, мольне співвідношення БС : ТГ – (12 – 20) : 1

При мольному співвідношенні БС : ТГ – 10 : 1, початкова швидкість реакції збільшується приблизно на 36 %, з $1,27 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с) до $1,73 \cdot 10^{-4}$ моль/(дм³·с). А при збільшенні мольного надлишку спирту до 12 : 1 початкова швидкість реакції збільшується незначно ~2 %, водночас при 15-кратному надлишку бутан-1-олу, початкова швидкість реакції трансестерифікації навпаки знижується на 7,4 %. А застосування УЗ випромінювання в реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом, при мольному співвідношенні реагентів 20:1 практично ніяк не впливає на початкову швидкість реакції (зміна початкової швидкості < 2 %) (табл. 5.5).

Можна припустити, що зростання конверсії ТГ в присутності ультразвуку та при доволі малих (~ 10 : 1) мольних співвідношеннях спирт : тригліцериди зумовлене тим, що при даному співвідношенні реагентів в'язкість реакційного середовища є оптимальною для виникнення резонансної частоти УЗ випромінювання.

Отже, підсумовуючи все вищесказане, застосування ультразвуку за певних умов процесу може бути хорошим інструментом для інтенсифікації реакції трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом, особливо на початковій її стадії. Проте у присутності більшості досліджених оксидів d-металів спостерігається негативний вплив УЗ випромінювання. Винятком є оксид феруму (II), на якому при мольному співвідношенні БС : ТГ – 10 : 1, та вмісті каталізатора 0,25 мас. %, на 150 хв реакції досягнуто на 9,6 % вищої конверсії ТГ, порівняно з реакцією, де УЗ не застосовували.

5.2 Особливості технологічного оформлення процесу трансестерифікації рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами в присутності оксидів металів

5.2.1 Принципова технологічна схема процесу трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій етанолом

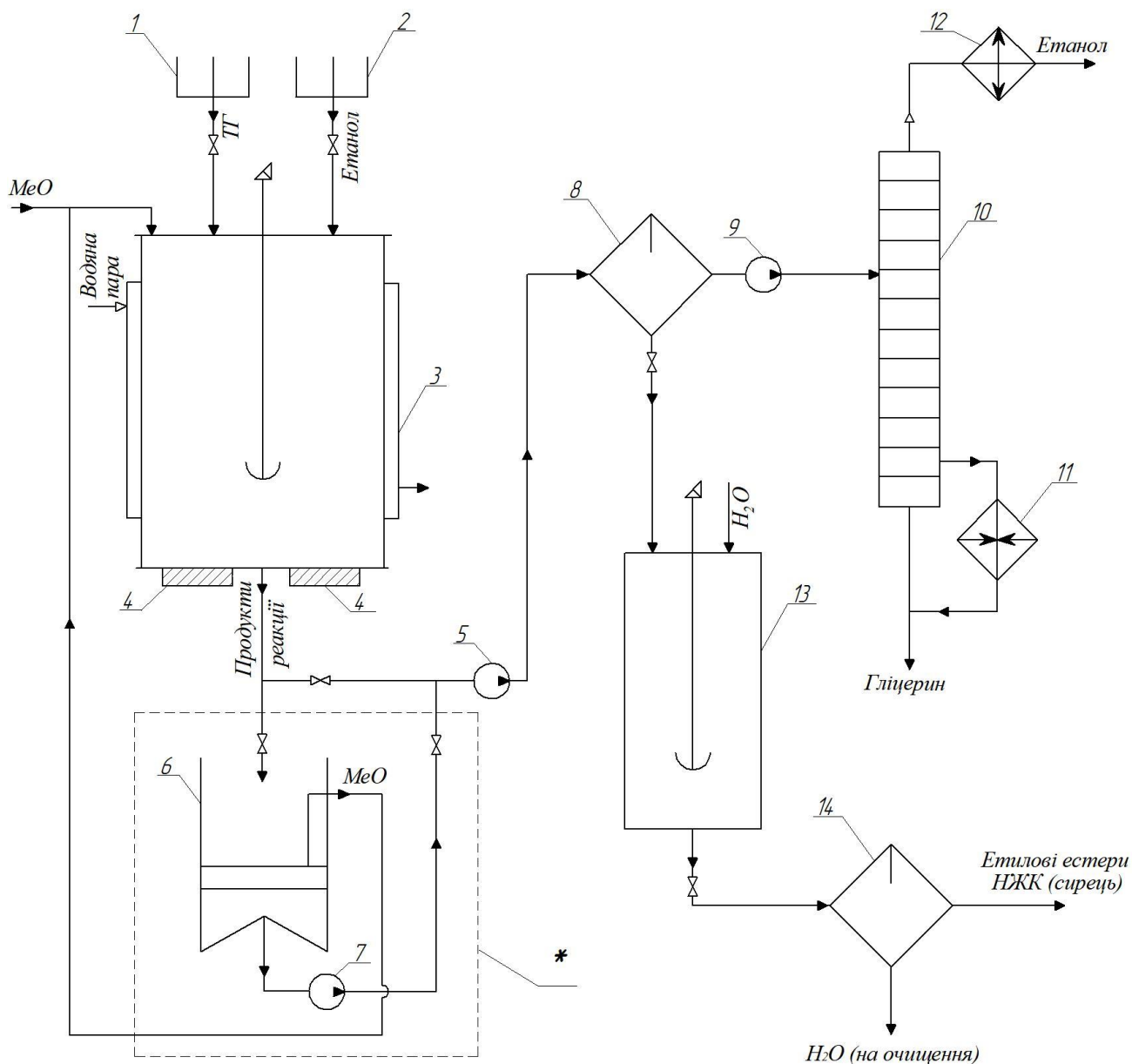
Згідно досліджень, описаних в розділі 3 даної дисертації, можна запропонувати декілька способів процесу трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій етиловим спиртом, в залежності від сировини та каталізатора, що використовуються. Основні технологічні параметри даного процесу наведено в табл. 5.6.

Таблиця 5.6 – Технологічні параметри процесу трансестерифікації ТГ етанолом в присутності оксидів різних металів.

Температура – 348 К, вміст каталізатора – 0,25 % мас, час реакції – 150 хв.

№	Олія	Каталізатор	Мольне співвідношення спирт : ТГ	Конверсія ТГ, %
1.	Соняшникова (рафінована)	NiO	3,8 : 1	94,2
2.	Соняшникова (рафінована)	NiO	5,7 : 1	99,1
3.	Ріпакова	NiO	5,7 : 1	93,0
4.	Лляна	NiO	5,7 : 1	88,3
5.	Соняшникова (рафінована)	SnO ₂	5,7 : 1	97,0
6.	Соняшникова (рафінована)	FeO	5,7 : 1	95,5

На основі запропонованих технологічних параметрів даного процесу розроблено його принципову технологічну схему (рис. 5.8), яка є суміщеною, тобто може використовуватися для різних порошкоподібних каталізаторів запропонованих в табл. 5.6.



* - дані апарати не використовуються у випадку каталізу реакції трансестерифікації оксидом феруму(II), натомість для відділення каталізатора з реакційної суміші служать електромагніти (поз. 4).

Рисунок 5.8 – Принципова технологічна схема процесу гетерогенно-каталітичної трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій етанолом у присутності оксидів металів.

1, 2 – ємності з ТГ та етанолом, відповідно, 3 – реактор трансестерифікації, 4 – електромагніти, 5, 7, 9 – насоси, 6 – нутч-фільтр, 8, 14 – сепаратори, 10 – відгінна колона, 11, 12 – теплообмінники, 13 – ємність з мішалкою

Основним апаратом для проведення процесу трансестерифікації рослинних олій етиловим спиртом є стандартний ємнісний реактор,

обладнаний мішалкою та кожухом. Реактор працює під атмосферним тиском та при температурі 348 К, в режимі наближеному до режиму ідеального змішування.

У реактор трансестерифікації 3 з ємностей 1 і 2 завантажують тригліцериди та етиловий спирт, відповідно та включають перемішування. Нагрів реакційної суміші здійснюється насиченою водяною парою, що подається в сорочку реактора. Після досягнення заданої температури реакційної суміші в реактор 3 вносять розраховану кількість каталізатора MeO (оксиду металу). З цього моменту процес трансестерифікації проводять при сталій температурі та атмосферному тиску протягом 150 хв. Після закінчення реакції вимикають перемішування та обігрів реактора, а продукти реакції подаються в нутч-фільтр 6, де реакційна суміш очищується від каталізатора і насосом 7 перекачується в сепаратор 8. Каталізатор промивають етиловим спиртом і подають назад у реактор 3.

В сепараторі 8 від продуктів реакції відділяють гліцериново-етанольний шар і насосом 9 подають на розділення в колону 10. В даній колоні відбувається відгонка етанолу і конденсація його в теплообміннику 12. Водночас відігнаний етанол направляється в ємність 2 для участі в реакції трансестерифікації. А знизу колони отримуємо гліцерин високої чистоти. Теплообмінник 11 служить для підігріву кубу колони 10.

В ємності 13 здійснюють промивання отриманих естерів теплою водою для розчинення в ній етанолу і гліцерину, що не відділилися після сепаратора 8. Промиту суміш направляють в сепаратор 14, де відбувається відділення етилових естерів НЖК. А забруднену етиловим спиртом і гліцерином воду подають на стадію очищення і надалі використовують в технологічному процесі.

У випадку каталізу реакції трансестерифікації порошкоподібним оксидом феруму (II), на нижній кришці реактора змонтовані електромагніти, що служать для швидкого його осадження та відділення від реакційної суміші. В даному випадку процес проводять без стадії відділення

каталізатора в нутч-фільтрі 6. Натомість після завершення процесу трансестерифікації в реакторі 3, вмикають електромагніти 4, вмонтовані у нижню кришку реактора. Після повного осадження каталізатора очищені продукти реакції насосом 5 перекачують в сепаратор 8 та виключають електромагніти. Подальші операції такі самі, як і у випадку використання оксидів металів, що не проявляють феромагнітних властивостей.

5.2.2 Принципова технологічна схема процесу трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом

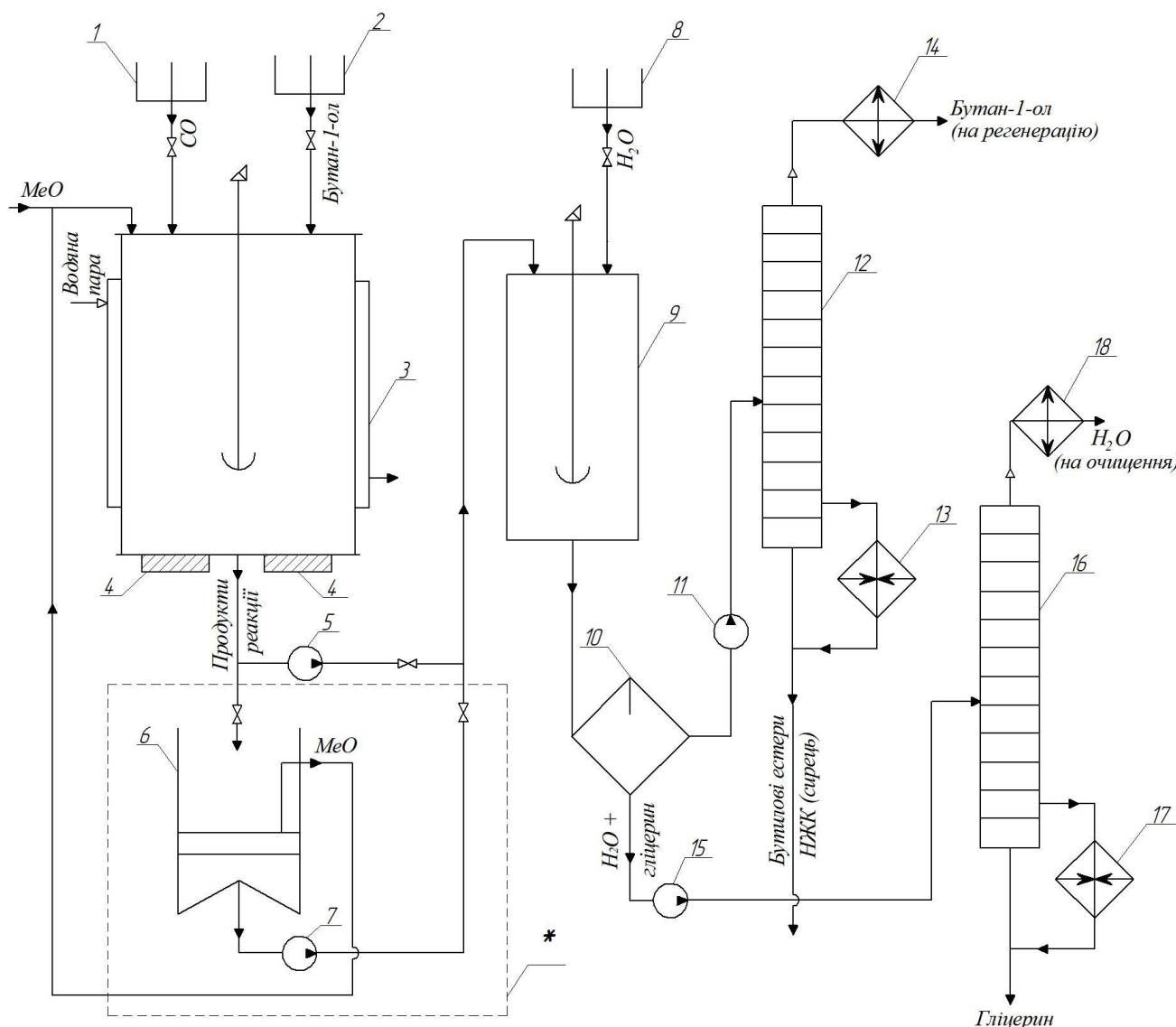
На основі досліджень, описаних в розділі 4, запропоновано такі технологічні параметри процесу трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій бутан-1-олом (табл. 5.7).

Таблиця 5.7 – Технологічні параметри процесу трансестерифікації ТГ бутан-1-олом в присутності оксидів різних металів.

Температура – 383 К, вміст каталізатора – 0,25 % мас, час реакції – 150 хв.

№	Олія	Каталізатор	Мольне співвідношення спирт : ТГ	Конверсія ТГ, %
1.	Соняшникова (рафінована)	NiO	15 : 1	97,8
2.		NiO	20 : 1	100,0
3.	Соняшникова (відпрацьована)	NiO	15 : 1	94,6
4.		NiO	20 : 1	97,6
5.	Соняшникова (рафінована)	FeO	15 : 1	94,0
6.		FeO	20 : 1	100,0

Принципова технологічна схема процесу трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом представлена на рис. 5.9.



* - дані апарати не використовуються у випадку каталізу реакції трансестерифікації оксидом феруму (II), натомість для відділення каталізатора з реакційної суміші служать електромагніти (поз.4).

Рисунок 5.9 – Принципова технологічна схема процесу гетерогенно-каталітичної трансестерифікації CO бутан-1-олом у присутності оксидів металів.

1, 2, 8 – ємності з CO, бутан-1-олом та водою відповідно, 3 – реактор трансестерифікації, 4 – електромагніти, 5, 7, 11, 15 – насоси, 6 – нутч-фільтр, 9 – ємність для відмивання гліцерину, 10 – сепаратор, 12, 16 – відгінні колони, 13, 14, 17, 18 – теплообмінники

Основним апаратом для проведення процесу трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом є стандартний ємнісний реактор, обладнаний

мішалкою та кожухом. Реактор працює під атмосферним тиском та при температурі 383 К, в режимі наближеному до ідеального змішування.

З ємностей 1 і 2 у реактор 3 завантажують соняшникову олію та бутан-1-ол, відповідно, далі включають нагрів та мішалку. Нагрів реакційної суміші здійснюється шляхом подачі в сорочку реактора насиченої водяної пари. Після встановлення заданої температури в реактор вносять необхідну кількість каталізатора MeO, цей момент вважають початком реакції. Процес трансестерифікації проводять при сталій температурі 383 К та атмосферному тиску протягом 150 хв. Після закінчення реакції вимикають перемішування та обігрів реактора, а продукти реакції подаються в нутч-фільтр 6, де реакційна суміш очищується від каталізатора і насосом 7 перекачується в ємність з мішалкою 9. Каталізатор промивають бутан-1-олом та подають назад у реактор 3.

В ємності 9 здійснюють промивання продуктів реакції теплою водою з гідробаку 8 для розчинення в ній гліцерину. Далі в сепараторі 10 відділяється розчин гліцерину та частково бутан-1-олу у воді і насосом 15 подається у відгінну колону 16. В цій колоні відбувається випаровування води з залишками спирту і отримання гліцерину високої чистоти. Забруднена вода конденсується в теплообміннику 18, звідки направляється на очищення і в подальшому знову використовується для технологічних цілей. Підігрів кубу колони здійснюється за допомогою теплообмінника 17.

Решту продуктів після сепаратора 10 насосом 11 подаються у відгінну колону 12, де відганяється бутан-1-ол з домішками води. Спиртово-водну суміш конденсують і охолоджують в теплообміннику 14, після чого вона йде на регенерацію бутан-1-олу. Для підігріву кубу колони передбачено теплообмінник 13. На виході з колони 12 отримуємо бутилові естери НЖК.

При використанні в якості каталізатора реакції трансестерифікації порошкоподібного оксиду феруму (II), як і у випадку з етанолізом тригліцеридів, на нижній кришці реактора змонтовані електромагніти, що служать для осадження каталізатора та відділення його від реакційної суміші.

В даному випадку процес проводять без стадії відділення каталізатора в нутч-фільтрі 6. Натомість після завершення процесу трансестерифікації в реакторі 3, вмикають електромагніти 4, вмонтовані у нижню кришку реактора. Після повного осадження каталізатора очищені продукти реакції насосом 5 перекачують в ємність для промивки 9 та виключають електромагніти. Подальші операції такі самі як і у випадку використання не феромагнітних каталізаторів трансестерифікації.

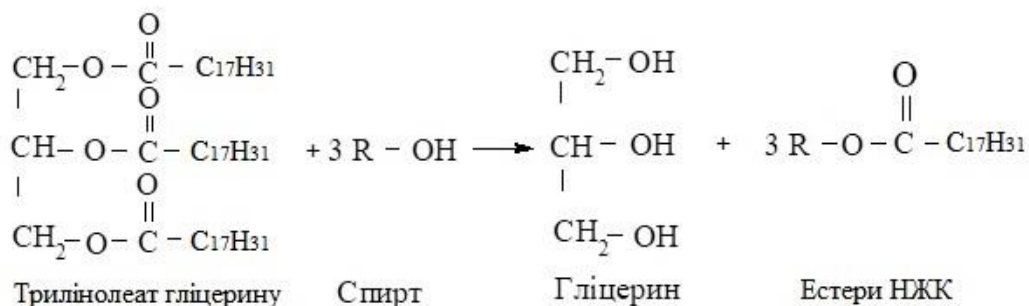
5.3 Матеріальний та тепловий баланс процесу трансестерифікації ТГ соняшникової олії спиртами C₂ та C₄

Оскільки основу соняшникової олії складають тригліцериди лінолевої та олеїнової кислот, а молярна маса даних кислот відрізняється дуже незначно, то надалі розрахунки проводили в перерахунку на трилінолеат гліцерину.

Таблиця 5.8 – Вихідні дані для розрахунку матеріального балансу:

Спирт	етанол	бутан-1-ол
Продуктивність за ТГ	10000 т/рік	
Фонд робочого часу	8000 год/рік	
Конверсія ТГ	95,5 %	97,6 %
Мольне співвідношення спирт : ТГ	5,7 : 1	20 : 1
Каталізатор	FeO	NiO
Вміст каталізатора	0,25 мас. %	
Втрати сировини	3 мас. %	

Реакцію трансестерифікації тригліцеридів можна схематично записати:



Таблиця 5.9 – Баланс часу для реактора трансестерифікації соняшникової олії спиртами C_2 , C_4

№	Назва операції	Тривалість операції, хв
1.	Огляд і підготовка апарату до роботи	5
2.	Завантаження реагентів	20
3.	Нагрів реагентів до температури реакції	45
4.	Проведення реакції	150
5.	Відкачка реакційної суміші з реактора	20
Разом		240

Згідно балансу часу реактора (табл. 5.9) тривалість операції становить 4 год. Враховуючи фонд робочого часу, для досягнення заданої продуктивності за ТГ, кількість операцій на рік повинна становити – 2000. Тоді продуктивність за ТГ на одну операцію буде – 5000 кг/оп.

Таблиця 5.10 – Матеріальний баланс періодичного процесу трансестерифікації ТГ соняшникової олії етиловим спиртом. Маса каталізатора – 16,233 кг.

	Прихід	Витрата
Продукт	кг/оп.	кг/оп.
ТГ	5000	218,250
Етанол	1493,166	720,373
Етилові естери НЖК		4874,416
Гліцерин		485,332
Втрати		194,795
	6493,166	6493,166

Згідно вихідних даних, наведених в табл. 5.8 та рівняння реакції, розраховано мольні потоки реагентів та продуктів реакції, а за ними продуктивність кожного потоку. Матеріальні баланси періодичних процесів

отримання етилових та бутилових естерів НЖК трансестерифікацією ТГ соняшникової олії наведені в таблицях 5.10 і 5.11.

Таблиця 5.11 – Матеріальний баланс періодичного процесу трансестерифікації ТГ соняшникової олії бутан-1-олом. Маса каталізатора NiO – 33,571 кг.

	Прихід	Витрата
Продукт	кг/оп	кг/оп
ТГ	5000	116,4
Бутан-1-ол	8428,245	6978,518
Бутилові естери НЖК		5434,476
Гліцерин		496,004
Втрати		402,847
	13428,245	13428,245

Вихідними даними для розрахунку теплового балансу є таблиці матеріального балансу (табл. 5.10 та 5.11) та питомі теплоємності речовин, що беруть участь у реакції. Температура довкілля (середовища) – 293 К, температура реакції: для етанолізу – 348 К, для бутанолізу – 383 К. Для нагрівання реакційної суміші та забезпечення стабільної температури реакції, як теплоносій запропоновано використовувати перегріту водяну пару з такими параметрами: тиск пари у сорочці реактора – $P = 0,3 \text{ МПа}$; питома теплота пароутворення – $r = 2088 \text{ кДж/кг}$;

Для періодичного процесу трансестерифікації рослинних олій для стадії нагрівання та ведення реакції тепловий баланс можна подати як:

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4, \quad (5.1)$$

де Q_1 – теплота, що витрачається для нагріву реакційної суміші від температури довкілля до температури реакції, кДж/оп;

Q_2 – теплота, що витрачається на нагрівання окремих частин апарату, кДж/оп;

Q_3 – теплота, що виділяється (поглинається) в результаті перебігу хімічної реакції, кДж/оп;

Q_4 – втрати теплоти в довкілля, кДж/оп.

За формулою (5.1) проведено розрахунок теплового балансу для періодичного процесу трансестерифікації ТГ соняшникової олії етиловим спиртом.

$$Q_1 = (M_{mг} * c_{mг} + M_{ет.} * c_{ет.} + M_{кат.} * c_{кат.}) \times (T_p - T_0) = 1037,330 \text{ МДж/оп.}$$

Витрату теплоти на нагрів окремих частин реактора та трубопроводів прийнято 10 % від загальної підведеної теплоти.

$$Q_2 = 0,1Q;$$

З літературних джерел [108] відомо, що тепловий ефект реакції трансестерифікації є близьким до нуля. Тому при розрахунку теплового балансу ним можна знехтувати.

$$Q_3 = 0 \text{ МДж/оп.}$$

Теплові втрати у довкілля прийнято рівними 5 % від теплоти, яка підводиться для нагріву реакційної суміші.

$$Q_4 = 0,05Q;$$

$$Q = (Q_1 + Q_3) / 0,85 = 1220,388 \text{ МДж/оп.}$$

Загальна витрата пари на підігрів реактора:

$$G_{II} = Q/r = 584,477 \text{ кг/оп.}$$

Аналогічно розраховано витрату водяної пари у процесі трансестерифікації ТГ соняшникової олії бутан-1-олом:

$$Q = 4648,509 \text{ МДж/оп, } G_{II} = 2226,298 \text{ кг/оп.}$$

Витрату електроенергії на перемішування та перекачування реакційної суміші розраховано згідно балансу часу для реактора трансестерифікації

(табл. 5.9), загальна потужність насосів – 100 кВт, потужність мішалки – 60 кВт.

$$E = 100 \text{ кВт} * 0,67 \text{ год} + 60 \text{ кВт} * 2,5 \text{ год} = 217 \text{ кВт*год}$$

Згідно матеріальних балансів наведених вище, обчислено витратні коефіцієнти сировини та матеріалів для отримання етилових і бутилових естерів НЖК (табл. 5.12).

Таблиця 5.12 – Витратні коефіцієнти сировини в процесі трансестерифікації ТГ спиртами C_2, C_4

Назва сировини, матеріалів і енергоресурсів	Одиниці вимірювання	Витрата на одиницю товарного продукту
Трансестерифікація ТГ етиловим спиртом		
Соняшникова олія (рафінована)	кг/кг*	1,026
Спирт етиловий	кг/кг*	0,159
Каталізатор FeO**	кг/кг*	0,00017
Водяна пара	кг/кг*	0,120
Електроенергія	кВт*год/кг	0,0445
Трансестерифікація ТГ бутан-1-олом		
Соняшникова олія (відпрацьована)	кг/кг*	0,920
Бутан-1-ол	кг/кг*	0,267
Каталізатор NiO**	кг/кг*	0,00031
Водяна пара	кг/кг*	0,410
Електроенергія	кВт*год/кг	0,0399

* – кг (сировини, матеріалів чи енергоресурсів)/кг (естерів НЖК).

** – витратні коефіцієнти каталізаторів розраховано для 20 повних циклів їхньої роботи.

5.4 Техніко-економічний аналіз запропонованої технології отримання естерів жирних кислот

Вихідними даними для розрахунку собівартості виробництва бутилових естерів НЖК є витратні коефіцієнти сировини, матеріалів і енергоресурсів наведені в табл. 5.12 та матеріальний і тепловий баланси трансестерифікації ТГ соняшникової олії бутан-1-олом, табл. 5.11.

Соняшникова олія (відпрацьована):

Вартість – 6,5 грн/кг (ecoest.com.ua).

Ціна на кг бутилових естерів – **5,98 грн/кг.**

Бутан-1-ол :

Вартість – 40 грн/кг (prom.ua).

Ціна на кг бутилових естерів – **10,68 грн/кг.**

Каталізатор NiO:

Вартість – 600 грн/кг (prom.ua).

Ціна на кг бутилових естерів – **0,186 грн/кг.**

Водяна пара:

Вартість природного газу – 8,5 грн/м³, питома теплота згоряння газу – 31,8 МДж/м³ (naftogaztrading.com.ua).

Енергія що підводиться протягом однієї операції – 4648,509 МДж/оп.

ККД випарної установки – 0,75.

Ціна на одну операцію – 1656,70 грн/оп.

Ціна на кг бутилових естерів – **0,305 грн/кг.**

Електроенергія:

Вартість – 2,185 грн/Квт*год (ПРАТ «Львівобленерго»).

Ціна на кг бутилових естерів – **0,087 грн/кг.**

Заробітна плата працівників:

Начальник цеху – 15000 грн/міс,

2 інженера технолога – 10000 грн/міс = 20000 грн/міс,

2 лаборанти – 8000 грн/міс = 16000 грн/міс,

4 оператори – 6500 грн/міс = 26000 грн/міс.

Соціальний внесок – 11880 грн/міс.

Разом – 88880 грн/міс або 1066560 грн/рік.

Ціна на кг бутилових естерів – **0,1067 грн/кг.**

Амортизаційні відрахування:

240000 грн/рік.

Ціна на кг бутилових естерів – **0,024 грн/кг.**

Загальна виробнича собівартість бутилових естерів НЖК після стадії трансестерифікації – **17,37 грн/кг.**

Як видно з розрахунків собівартості запропонованої технології одержання бутилових естерів, біля 97 % загальної собівартості складають витрати на сировину. З цього можна зробити висновок про високу залежність даної технології від ринкової вартості сировини. З іншого боку частка витрат на енергоресурси є порівняно малою, що є одним з плюсів даного виробництва та робить його рентабельним навіть при достатньо високій ціні на енергоресурси.

Нижче наведено порівняльний аналіз запропонованих технологій отримання етилових та бутилових естерів НЖК з описаними в науковій літературі.

Як видно з табл. 5.13 судячи з технологічних параметрів проведення процесу запропонована технологія трансестерифікації ТГ соняшникової олії етиловим спиртом є конкурентоспроможною та забезпечує високу конверсію тригліцеридів на рівні з іншими розглянутими технологіями.

Також варто відзначити низький вміст каталізатора в реакційній суміші – 0,25 мас. % в порівнянні з 1 – 6 мас. % в роботах [22], [110] і [111] та його невисока вартість, що позитивно відображається на собівартості отриманих естерів НЖК та полегшує його відділення від продуктів реакції. Ще однією перевагою використання запропонованої технології є доволі низька

температура реакції та відносно невисокий мольний надлишок спирту (в порівнянні з технологіями [22], [109] і [110]).

Проте, даний спосіб одержання етилових естерів НЖК трансестерифікацією тригліцеридів має деякі недоліки. А саме необхідність використання спирту з невеликим вмістом води та рафінованої соняшникової олії, яка є дорожчою в порівнянні з соєвою [109] та олією ятрофи [110].

Таблиця 5.13 – Порівняння технологій отримання етилових естерів НЖК трансестерифікацією рослинних олій

	Відомі технології				Запропонована технологія
	[22]	[109]	[110]	[111]	
Спирт	Етанол	Етанол	Етанол (95%)	Етанол	Етанол
Каталізатор	NaOH	SnCl ₂ ·2H ₂ O	MnGly	KY-2-8/Sn ²⁺	FeO
Олія	соняшн.	соєва	ятрофа	соняшн.	соняшн.
Температура, К	353	348	423	353	348
Час, хв	150	720	360	150	150
Вміст каталізатора, мас. %	1	0,01–0,4 ммоль/л	6	2,0	0,25
Спирт : ТГ (мол.)	12 : 1	120 : 1	20 : 1	4 : 1	5,7 : 1
Конверсія ТГ, %	~ 81	90	99,7	86,6	95,5

В табл. 5.14 наведено порівняння технологій трансестерифікації рослинних олій бутиловим спиртами.

Основними перевагами запропонованої технології одержання бутилових естерів НЖК є низький вміст каталізатора, висока його активність, що забезпечує більше 97 % перетворення тригліцеридів, помірна температура процесу та можливість застосування відпрацьованої соняшникової олії. Це дозволяє розглядати дану технологію не тільки в контексті отримання естерів НЖК, але й як спосіб переробки відходів соняшникової олії в харчовій промисловості.

Таблиця 5.14 – Порівняння технологій отримання бутілових естерів НЖК трансестерифікацією рослинних олій

	Відомі технології			Запропонована технологія
	[112]	[113]	[114]	
Спирт	бутан-1-ол	бутан-1-ол	трет-бутанол	бутан-1-ол
Каталізатор	КОН	NaOH	H ₂ SO ₄	NiO
Олія	ріпакова	ятрофа	ріпакова	соняшникова (відпрацьована)
Температура, К	288	378	390	383
Час, хв	240	60	300	150
Вміст каталізатора, мас. %	2	0,5	1,5	0,25
Спирт : ТГ (мол.)	7 : 1	23 : 1	6 : 1	20 : 1
Конверсія ТГ, %	88 – 91	80	96	97,6

До недоліків даного способу трансестерифікації тригліцеридів можна віднести високий мольний надлишок бутан-1-олу та його високу вартість в порівнянні зі спиртами C₁ – C₃. А також високу частку (більше 60 %) ціни даного спирту в собівартості отриманих продуктів.

Висновки до розділу

В даному розділі наведено результати дослідження вплив УЗ випромінювання на технологічні параметри процесів етанолізу та бутанолізу тригліцеридів соняшникової олії. Показано позитивний вплив акустичних коливань на конверсію ТГ при використанні FeO, як каталізатора реакції трансестерифікації, та водночас зменшення конверсії ТГ при застосуванні УЗ на інших оксидах металів.

Розроблено та запропоновано принципові технологічні схеми процесів трансестерифікації ТГ рослинних олій спиртами C₂ і C₄ на оксидах різних металів як каталізаторів.

Наведено матеріальні та теплові баланси даних процесів, визначено витратні коефіцієнти сировини, матеріалів та енергоресурсів. Проведено техніко-економічний аналіз запропонованої технології трансестерифікації ТГ бутан-1-олом та розраховано виробничу собівартість бутилових естерів НЖК, яка після стадії трансестерифікації становить 17,37 грн/кг.

ВИСНОВКИ

1. Вирішено важливе науково-технічне завдання – створено основи технології одержання етилових і бутилових естерів ненасичених жирних кислот трансестерифікацією тригліцеридів рослинних олій у присутності каталізаторів – оксидів металів.
2. Показано, що в присутності найактивніших оксидів металів – ZnO та NiO – за 150 хв реакції досягається конверсія тригліцеридів соняшникової олії майже 99 % у випадку їх етанолізу та повне їх перетворення за 120–150 хв у реакції з бутан-1-олом. Визначено, що оптимальний вміст оксиду металу в реакційній суміші в обох випадках повинен становити 0,25 мас. %, а оптимальний мольний надлишок етанолу до тригліцеридів – (4,1–5,7) : 1 та бутан-1-олу – (15–20) : 1.
3. Показано, що вміст води в етанолі до 5 мас. % не призводить до суттєвого зменшення конверсії тригліцеридів, а при трансестерифікації соняшникової олії етанолом з вмістом води 10 мас. % за 150 хв реакції досягається 94,8 % перетворення тригліцеридів, що всього на 4,3 % менше, ніж у випадку використання безводного спирту. Це дозволяє стверджувати про можливість використання в процесі трансестерифікації соняшникової олії етилового спирту, що містить у своєму складі до 5 мас. % води, уникаючи при цьому енергозатратної стадії його осушення.
4. На прикладі оксидів цинку та стануму (IV) виявлено, що дані оксиди металів є більш ефективними каталізаторами процесу алкоголізу соняшникової олії, ніж гідроксиди відповідних металів. Застосування оксидів цих металів дозволяє досягти на 1,5–4,2 % більшої конверсії тригліцеридів порівняно з гідроксидами цинку та стануму (II) при співвідношенні реагентів – 5,7 : 1 та на 6,6–11,2 % більшої конверсії тригліцеридів при надлишку спирту 3,8 : 1.
5. Показано, що в присутності найактивніших оксидів цинку та нікелю (II) конверсія тригліцеридів ріпакової та лляної олії незначно знижується порівняно з використанням соняшникової олії. Проте навіть у цьому випадку досягнуто достатньо високого перетворення тригліцеридів за 150 хв реакції:

96,7 та 93,0 % – для ріпакової олії, і 93,0 та 88,3 % – для лляної, у присутності ZnO та NiO, відповідно.

6. Встановлено, що в процесі трансестерифікації бутан-1-олом у присутності оксидів цинку і нікелю (II) за мольного надлишку бутан-1-олу – (15–20) : 1 досягається конверсія тригліцеридів відпрацьованої соняшникової олії 94,6–98,6 %, що лише на 2–3 % менше, ніж при використанні рафінованої олії. Це свідчить про можливість переробки відпрацьованої сировини її трансестерифікацією бутан-1-олом, та одержання цінних продуктів – бутилових естерів НЖК. Показано можливість багаторазового застосування оксидів цинку та нікелю (II) в реакції трансестерифікації відпрацьованої соняшникової олії бутан-1-олом.
7. Встановлено, що запропоновані оксиди металів окрім реакції трансестерифікації каталізують також побічну реакцію естерифікації вільних жирних кислот, наявних в олії. Виявлено, що оксиди цинку та купруму (II) вступають у реакцію з олеїною кислотою, з утворенням олеатів відповідних металів, що обмежує їх використання в процесі трансестерифікації жирової сировини з високим вмістом ВЖК. Визначено кінетичні характеристики процесу естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом в присутності оксидів цинку та нікелю (II). Показано, що кінетичне рівняння реакції естерифікації має перший порядок за олеїною кислотою, визначено ефективні константи швидкості даної реакції, енергію активації та передекспоненційний множник.
8. Встановлено, що в присутності більшості оксидів металів спостерігається негативний вплив ультразвуку на конверсію тригліцеридів. Водночас, при каталізі реакції оксидом феруму (II) при 10-кратному мольному надлишку бутан-1-олу та вмісті каталізатора 0,25 мас. %, за 150 хв реакції досягнуто 9,6 % приросту конверсії тригліцеридів, порівняно з реакцією де ультразвук не використовували.
9. На основі експериментальних та теоретичних результатів розроблено принципові технологічні схеми трансестерифікації рослинних олій спиртами

C₂ та C₄ в присутності оксидів металів як гетерогенних каталізаторів процесу, які можуть бути альтернативою існуючим методам одержання естерів НЖК. Зроблено аналіз техніко-економічних параметрів запропонованої технології трансестерифікації ТГ бутан-1-олом та технологій, описаних в науково-технічній літературі. Проведено розрахунок виробничої собівартості бутилових естерів НЖК, яка після стадії трансестерифікації становить 17,37 грн./кг.

10. Проведено апробацію результатів експериментальних досліджень процесу трансестерифікації соняшникової олії етиловим спиртом у присутності оксиду цинку на ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» (с. Ямниця, Івано-Франківської обл.). При цьому досягнуто 99,1 % перетворення тригліцеридів та виходу етилових естерів НЖК – 96,9 %.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Canakci, M., & Van Gerpen, J. (1998). A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. In 2001 ASAE Annual Meeting (p. 1). American Society of Agricultural and Biological Engineers.
2. Vicente, G., Martinez, M., & Aracil, J. (2004). Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource technology*, 92(3), 297-305.
3. Rashid, U., Anwar, F., Moser, B. R., & Ashraf, S. (2008). Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *Biomass and bioenergy*, 32(12), 1202-1205.
4. Liu, K., & Wang, R. (2013). Biodiesel production by transesterification of duck oil with methanol in the presence of alkali catalyst. *Petroleum & Coal*, 55(1), 68-72.
5. Kansedo, J., Lee, K. T., & Bhatia, S. (2009). Biodiesel production from palm oil via heterogeneous transesterification. *Biomass and bioenergy*, 33(2), 271-276.
6. Ma, F., & Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: a review. *Bioresource technology*, 70(1), 1-15.
7. Freedman, B., Butterfield, R. O., & Pryde, E. H. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil 1. *Journal of the American oil chemists' society*, 63(10), 1375-1380.
8. Diasakou, M., Louloudi, A., & Papayannakos, N. (1998). Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel*, 77(12), 1297-1302.
9. Jagadale, S. S., & Jugulkar, L. M. (2012). Review of various reaction parameters and other factors affecting on production of chicken fat based biodiesel. *International Journal of Modern Engineering Research*, 2(2), 407-411.
10. Demirbaş, A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy conversion and Management*, 44(13), 2093-2109.

11. Navas, M. B., Lick, I. D., Bolla, P. A., Casella, M. L., & Ruggera, J. F. (2018). Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel. *Chemical Engineering Science*, 187, 444-454.
12. Steen, E. J., Chan, R., Prasad, N., Myers, S., Petzold, C. J., Redding, A., ... & Keasling, J. D. (2008). Metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for the production of n-butanol. *Microbial cell factories*, 7(1), 1-8.
13. Tyson, K. S. (2009) Biodiesel Handling and Use Guidelines, Energy Efficiency and Renewable Energy. US Department of Energy. Oak Ridge, 3rd ed.
14. Kabir, I., Yacob, M., & Radam, A. (2014). Households' awareness, attitudes and practices regarding waste cooking oil recycling in Petaling, Malaysia. *IOSR-JESTFT*, 8(10), 45-51.
15. Kulkarni, M. G., & Dalai, A. K. (2006). Waste cooking oil an economical source for biodiesel: a review. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(9), 2901-2913.
16. Тютюнников, Б. Н. Химия жиров / Б. Н. Тютюнников, З. И. Бухштаб, Ф. Ф. Гладкий и др. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Колос, 1992. — 448 с.
17. Eze, V. C., Phan, A. N., & Harvey, A. P. (2014). A more robust model of the biodiesel reaction, allowing identification of process conditions for significantly enhanced rate and water tolerance. *Bioresource technology*, 156, 222-231.
18. Bambase, M. E., Nakamura, N., Tanaka, J., & Matsumura, M. (2007). Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 82(3), 273-280.
19. Schuchardt, U., Sercheli, R., & Vargas, R. M. (1998). Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(3), 199-210.

20. Boffito, D. C., Martinez-Guerra, E., Gude, V. G., & Patience, G. S. (2016). Conversion of refined and waste oils by ultrasound-assisted heterogeneous catalysis. In *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry* (pp. 1-33). Springer.
21. Vicente, G., Martinez, M., & Aracil, J. (2004). Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource technology*, *92*(3), 297-305.
22. Anastopoulos, G., Zannikou, Y., Stournas, S., & Kalligeros, S. (2009). Transesterification of vegetable oils with ethanol and characterization of the key fuel properties of ethyl esters. *Energies*, *2*(2), 362-376.
23. Encinar, J. M., Gonzalez, J. F., Pardal, A., & Martinez, G. (2010). Transesterification of rapeseed oil with methanol in the presence of various co-solvents. *Proceedings Venice*, 1-17.
24. Alhassan, Y., Kumar, N., Bugaje, I. M., Pali, H. S., & Kathkar, P. (2014). Co-solvents transesterification of cotton seed oil into biodiesel: effects of reaction conditions on quality of fatty acids methyl esters. *Energy conversion and management*, *84*, 640-648.
25. Luu, P. D., Truong, H. T., Van Luu, B., Pham, L. N., Imamura, K., Takenaka, N., & Maeda, Y. (2014). Production of biodiesel from Vietnamese *Jatropha curcas* oil by a co-solvent method. *Bioresource technology*, *173*, 309-316.
26. Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Aziz, A. A., & Sulaiman, N. M. N. (2012). Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. *Renewable and sustainable energy reviews*, *16*(5), 3275-3285.
27. Fukuda, H., Kondo, A., & Noda, H. (2001). Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of bioscience and bioengineering*, *92*(5), 405-416.
28. Ma, F., Clements, L. D., & Hanna, M. A. (1998). Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. *Industrial & engineering chemistry research*, *37*(9), 3768-3771.

29. Berrios, M., Siles, J., Martin, M. A., & Martin, A. (2007). A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel*, 86(15), 2383-2388.
30. Silitonga, A. S., Masjuki, H. H., Mahlia, T. M. I., Ong, H. C., Atabani, A. E., & Chong, W. T. (2013). A global comparative review of biodiesel production from *Jatropha curcas* using different homogeneous acid and alkaline catalysts: Study of physical and chemical properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 24, 514-533.
31. Liu, Y., Lu, H., Ampong-Nyarko, K., MacDonald, T., Tavlarides, L. L., Liu, S., & Liang, B. (2016). Kinetic studies on biodiesel production using a trace acid catalyst. *Catalysis today*, 264, 55-62.
32. Liu, K. S. (1994). Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(11), 1179-1187.
33. Canakci, M., & Van Gerpen, J. (1999). Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the ASAE*, 42(5), 1203.
34. Zheng, S., Kates, M., Dubé, M. A., & McLean, D. D. (2006). Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and bioenergy*, 30(3), 267-272.
35. Crabbe, E., Nolasco-Hipolito, C., Kobayashi, G., Sonomoto, K., & Ishizaki, A. (2001). Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process biochemistry*, 37(1), 65-71.
36. Prafulla D, P., Veera Gnaneswar, G., Harvind K, R., Tapaswy, M., & Shuguang, D. (2012). Biodiesel production from waste cooking oil using sulfuric acid and microwave irradiation processes. *Journal of Environmental Protection*, 2012.
37. Maran, J. P., & Priya, B. (2015). Comparison of response surface methodology and artificial neural network approach towards efficient ultrasound-assisted biodiesel production from muskmelon oil. *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 192-200.

38. Sarantopoulos, I., Chatzisyneon, E., Foteinis, S., & Tsoutsos, T. (2014). Optimization of biodiesel production from waste lard by a two-step transesterification process under mild conditions. *Energy for Sustainable Development*, 23, 110-114.
39. Endalew, A. K., Kiros, Y., & Zanzi, R. (2011). Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). *Energy*, 36(5), 2693-2700.
40. Yan, S., DiMaggio, C., Mohan, S., Kim, M., Salley, S. O., & Ng, K. S. (2010). Advancements in heterogeneous catalysis for biodiesel synthesis. *Topics in Catalysis*, 53(11-12), 721-736.
41. Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Fernando, W. J. N., & Kim, J. (2009). Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. *Fuel Processing Technology*, 90(12), 1502-1514.
42. Kim, H. J., Kang, B. S., Kim, M. J., Park, Y. M., Kim, D. K., Lee, J. S., & Lee, K. Y. (2004). Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis today*, 93, 315-320.
43. Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Yamanaka, S., & Hidaka, J. (2008). Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis A: General*, 334(1-2), 357-365.
44. Lim, B. P., Maniam, G. P., & Hamid, S. A. (2009). Biodiesel from adsorbed waste oil on spent bleaching clay using CaO as a heterogeneous catalyst. *European Journal of Scientific Research*, 33(2), 347-357.
45. Zabeti, M., Daud, W. M. A. W., & Aroua, M. K. (2010). Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: an optimization study. *Fuel processing technology*, 91(2), 243-248.
46. Meneghetti, S. M. P., Meneghetti, M. R., Serra, T. M., Barbosa, D. C., & Wolf, C. R. (2007). Biodiesel production from vegetable oil mixtures: cottonseed, soybean, and castor oils. *Energy & Fuels*, 21(6), 3746-3747.

47. Wen, Z., Yu, X., Tu, S. T., Yan, J., & Dahlquist, E. (2010). Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO₂–MgO mixed oxides. *Bioresource technology*, 101(24), 9570-9576.
48. Chouhan, A. S., & Sarma, A. K. (2011). Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), 4378-4399.
49. Yoo, S. J., Lee, H. S., Veriansyah, B., Kim, J., Kim, J. D., & Lee, Y. W. (2010). Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts. *Bioresource technology*, 101(22), 8686-8689.
50. Di Serio, M., Tesser, R., Dimiccoli, M., Cammarota, F., Nastasi, M., & Santacesaria, E. (2005). Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239(1-2), 111-115.
51. Liu, X., He, H., Wang, Y., & Zhu, S. (2007). Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. *Catalysis Communications*, 8(7), 1107-1111.
52. Jacobson, K., Gopinath, R., Meher, L. C., & Dalai, A. K. (2008). Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(1-2), 86-91.
53. Semwal, S., Arora, A. K., Badoni, R. P., & Tuli, D. K. (2011). Biodiesel production using heterogeneous catalysts. *Bioresource technology*, 102(3), 2151-2161.
54. Nizah, M. R., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U., Teo, S. H., Nur, Z. S., & Islam, A. (2014). Production of biodiesel from non-edible *Jatropha curcas* oil via transesterification using Bi₂O₃–La₂O₃ catalyst. *Energy conversion and management*, 88, 1257-1262.
55. Almeida, R. M., Noda, L. K., Gonçalves, N. S., Meneghetti, S. M., & Meneghetti, M. R. (2008). Transesterification reaction of vegetable oils, using superacid sulfated TiO₂–base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 347(1), 100-105.

56. Singh, A. K., & Fernando, S. D. (2008). Transesterification of soybean oil using heterogeneous catalysts. *Energy & Fuels*, 22(3), 2067-2069.
57. Брей, В. В., Левицкая, С. И., & Шистка, Д. В. (2008). Переэтерификация рапсового масла этанолом на твердых кислотных катализаторах. *Катализ и нефтехимия*, (16), 8-13.
58. Lee, A. F., Bennett, J. A., Manayil, J. C., & Wilson, K. (2014). Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chemical Society Reviews*, 43(22), 7887-7916.
59. Singh, S., Mukherjee, D., Dinda, S., Ghosal, S., & Chakrabarty, J. (2020). Synthesis of CoO–NiO promoted sulfated ZrO₂ super-acid oleophilic catalyst via co-precipitation impregnation route for biodiesel production. *Renewable Energy*, 158, 656-667.
60. Joshi, G., Rawat, D. S., Lamba, B. Y., Bisht, K. K., Kumar, P., Kumar, N., & Kumar, S. (2015). Transesterification of Jatropha and Karanja oils by using waste egg shell derived calcium based mixed metal oxides. *Energy Conversion and Management*, 96, 258-267.
61. Stavarache, C., Vinatoru, M., & Maeda, Y. (2007). Aspects of ultrasonically assisted transesterification of various vegetable oils with methanol. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(3), 380-386.
62. Stavarache, C., Vinatoru, M., Nishimura, R., & Maeda, Y. (2005). Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. *Ultrasonics sonochemistry*, 12(5), 367-372.
63. Hanh, H. D., Dong, N. T., Okitsu, K., Nishimura, R., & Maeda, Y. (2009). Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field. *Renewable Energy*, 34(3), 766-768.
64. Hanh, H. D., Dong, N. T., Starvarache, C., Okitsu, K., Maeda, Y., & Nishimura, R. (2008). Methanolysis of triolein by low frequency ultrasonic irradiation. *Energy conversion and management*, 49(2), 276-280.

65. Lin, C. , Hsiao, M. and Liao, P. (2012) Ultrasonic-Assisted Production of Biodiesel from Waste Frying Oil Using a Two-Step Catalyzing Process. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, **2**, 117-121.
66. Hingu, S. M., Gogate, P. R., & Rathod, V. K. (2010). Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors. *Ultrasonics sonochemistry*, *17*(5), 827-832.
67. Prajapat, A. L., & Gogate, P. R. (2015). Intensification of depolymerization of aqueous guar gum using hydrodynamic cavitation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, *93*, 1-9.
68. Barnwal, B. K., & Sharma, M. P. (2005). Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and sustainable energy reviews*, *9*(4), 363-378.
69. Saka, S., & Kusdiana, D. (2001). Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, *80*(2), 225-231.
70. Kumar, G., Kumar, D., Johari, R., & Singh, C. P. (2011). Enzymatic transesterification of *Jatropha curcas* oil assisted by ultrasonication. *Ultrasonics sonochemistry*, *18*(5), 923-927.
71. Kolhe, N. S., Gupta, A. R., & Rathod, V. K. (2017). Production and purification of biodiesel produced from used frying oil using hydrodynamic cavitation. *Resource-Efficient Technologies*, *3*(2), 198-203.
72. Manickam, S., Arigela, V. N. D., & Gogate, P. R. (2014). Intensification of synthesis of biodiesel from palm oil using multiple frequency ultrasonic flow cell. *Fuel Processing Technology*, *128*, 388-393.
73. Sharma, A., Kodgire, P., & Kachhwaha, S. S. (2020). Investigation of ultrasound-assisted KOH and CaO catalyzed transesterification for biodiesel production from waste cotton-seed cooking oil: Process optimization and conversion rate evaluation. *Journal of Cleaner Production*, *259*, 120982.
74. Martinez-Guerra, E., & Gude, V. G. (2015). Continuous and pulse sonication effects on transesterification of used vegetable oil. *Energy Conversion and Management*, *96*, 268-276.

75. Mohod, A., Bhaskar, N., Rajan, V., Thakur, R., & Bagal, M. (2020). Intensified synthesis of biodiesel using low-cost feedstock and catalyst via conventional as well as ultrasonic irradiation based approach. *South African Journal of Chemical Engineering*, 33, 74-82.
76. Chuah, L. F., Yusup, S., Abd Aziz, A. R., Bokhari, A., Klemeš, J. J., & Abdullah, M. Z. (2015). Intensification of biodiesel synthesis from waste cooking oil (palm olein) in a hydrodynamic cavitation reactor: effect of operating parameters on methyl ester conversion. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 95, 235-240.
77. Pal, A., Verma, A., Kachhwaha, S. S., & Maji, S. (2010). Biodiesel production through hydrodynamic cavitation and performance testing. *Renewable Energy*, 35(3), 619-624.
78. Rodrigues, S., Mazzone, L. C. A., Santos, F. F. P., Cruz, M. G. A., & Fernandes, F. A. N. (2009). Optimization of the production of ethyl esters by ultrasound assisted reaction of soybean oil and ethanol. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(2), 361-366.
79. Freitas, V. O. D., Matte, C. R., Poppe, J. K., Rodrigues, R. C., & Ayub, M. A. (2019). Ultrasound-assisted transesterification of soybean oil using combi-lipase biocatalysts. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36(2), 995-1005.
80. Leadbeater, N. E., Barnard, T. M., & Stencel, L. M. (2008). Batch and continuous-flow preparation of biodiesel derived from butanol and facilitated by microwave heating. *Energy & Fuels*, 22(3), 2005-2008.
81. Dossin, T. F., Reyniers, M. F., & Marin, G. B. (2006). Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62(1-2), 35-45.
82. Leclercq, E., Finiels, A., & Moreau, C. (2001). Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 78(11), 1161-1165.

83. Xie, W., & Huang, X. (2006). Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. *Catalysis Letters*, 107(1), 53-59.
84. Sue, K., Kimura, K., Yamamoto, M., & Arai, K. (2004). Rapid hydrothermal synthesis of ZnO nanorods without organics. *Materials Letters*, 58(26), 3350-3352.
85. Veriansyah, B., Kim, J. D., Min, B. K., Shin, Y. H., Lee, Y. W., & Kim, J. (2010). Continuous synthesis of surface-modified zinc oxide nanoparticles in supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, 52(1), 76-83.
86. Alba-Rubio, A. C., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J. M., Moreno-Tost, R., Martín-Alonso, D., Jiménez-López, A., & Maireles-Torres, P. (2010). Heterogeneous transesterification processes by using CaO supported on zinc oxide as basic catalysts. *Catalysis Today*, 149(3-4), 281-287.
87. Yang, Z., & Xie, W. (2007). Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel processing technology*, 88(6), 631-638.
88. Liu, C., Lv, P., Yuan, Z., Yan, F., & Luo, W. (2010). The nanometer magnetic solid base catalyst for production of biodiesel. *Renewable Energy*, 35(7), 1531-1536.
89. Сафронов, С. П., Красных, Е. Л., Леванова, С. В., Жабина, А. А., & Тыщенко, М. О. (2013). Получение пластифицирующих композиций из возобновляемого растительного сырья. *Химическая промышленность сегодня*, (9), 4-7.
90. Ващенко, О. Г., & Бурмистр, М. В. (2012). Применение ПАВ на основе растительного сырья для обработки поверхности измельченного вулканизата. *Вопросы химии и химической технологии*, (4), 53-57.
91. Белякова, А. В., Вайнштейн, В. А., Маркова, К. В., Демченко, Ю. Т., & Чибилев, Т. Х. (2005). Применение синтетических эфиров высших жирных кислот для экстрагирования листьев крапивы. *Химико-фармацевтический журнал*, 39(11), 35-39.
92. Кисляк, О. А., & Стародубова, А. В. (2011). Современные взгляды на возможности применения этиловых эфиров ω3 полиненасыщенных

- жирных кислот 90% в лечении и профилактике сердечно сосудистых заболеваний и ХСН. *Новости кардиологии*, (3), 28-32.
93. Плавинский, С. Л., & Баринаова, А. Н. (2018). Использование препарата высококонцентрированных этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот в профилактике осложнений после перенесенного инфаркта миокарда. анализ стоимость-полезность. *Кардиология*, 58(2), 77-82.
94. Sadeq, M. S., & Demidov, I. N. (2012). Development of technology obtaining fatty acid of butyl esters. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 3(6), 21-24.
95. Пат. 2074852 РФ, МПК С 07 С 67/08, 69/24. Способ получения бутиловых эфиров жирных кислот / Канинский П.С.; заявитель и патентообладатель Канинский П.С. № 94035066/04 ; заявл. 07.09.94 ; опубл. 10.03.97.
96. Губанов, Н. Д. (2008). Основные направления разработки синтетических моторных масел. *Вестник Иркутского государственного технического университета*, (2 (34)), 106–108.
97. Будько, М. О. (2008). Аналіз сучасних технологій виробництва дизельного біопалива. *Відновлювана енергетика*, (4), 80-87.
98. Лихочвор, А. М. (2016). Вміст олії і склад жирних кислот в ярих олійних культурах. *Подільський вісник: сільське господарство, техніка, економіка*, (25), 40-46.
99. Юрченко, Е., & Канюка, Е. (2019). ЖИРНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ. *ЛОГОС. МИСТЕЦТВО НАУКОВОЇ ДУМКИ*, (2), 67-69.
100. Melnyk, Y., & Starchevskiy, R. (2016). Гетерогенно-каталітична трансестерифікація триолеату гліцерину в полі ультразвукових хвиль. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення у сучасних технологіях, (42 (1214)), 188-192.

101. Melnyk, Y., Starchevskiy, R., & Melnyk, S. (2019). Transesterification of sunflower oil triglycerides by 1-butanol in the presence of d-metal oxides. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 4, 95-100.
102. Melnyk, Y., Melnyk, S., Palyukh, Z., & Dzinyak, B. (2018). Research into transesterification of triglycerides by aliphatic alcohols C₂–C₄ in the presence of ionites. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, (1 (6)), 10-16.
103. Мельниченко, К. В., & Качан, С. В. (2014). Критеріальні підходи до вивчення зв'язку амфотерність–кислотно-основні властивості хімічних сполук. *ББК 74.262. 4я43+ 24я43 П 32*, 78.
104. Чобіт, М. Р., & Васильєв, В. П. (2019). Використання відпрацьованої рослинної олії для створення полімерних композитів. *Chemistry, Technology and Application of Substances*, 2 (2), 2019, (2), 178-184.
105. Melnyk, S., Starchevskiy, R., Melnyk, Y., Orzhekhovska, O., & Mahorivska, H. (2020). Кінетичні та технологічні аспекти одержання бутилолеату в присутності оксидів металів. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення у сучасних технологіях, (4 (6)), 114-121.
106. Mootabadi, H., Salamatinia, B., Bhatia, S., & Abdullah, A. Z. (2010). Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts. *Fuel*, 89(8), 1818-1825.
107. Salamatinia, B., Mootabadi, H., Hashemizadeh, I., & Abdullah, A. Z. (2013). Intensification of biodiesel production from vegetable oils using ultrasonic-assisted process: optimization and kinetic. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 73, 135-143..
108. Лебедев, Н. Н. (1988). *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебное пособие*. Химия.
109. Cardoso, A. L., Neves, S. C. G., & Da Silva, M. J. (2008). Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by SnCl₂: a kinetic investigation. *Energies*, 1(2), 79-92.

110. Lau, P. C., Kwong, T. L., & Yung, K. F. (2016). Effective heterogeneous transition metal glycerolates catalysts for one-step biodiesel production from low grade non-refined *Jatropha* oil and crude aqueous bioethanol. *Scientific reports*, 6(1), 1-10.
111. Палюх З. Ю. Алкоголіз тригліцеридів етанолом у присутності катіоніту КУ-2-8, модифікованого іонами металів / Ю. Р. Мельник, З. Ю. Палюх, С. Р. Мельник // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. – 2015. - № 3 (220). – С. 78-82.
112. Patrylak, L.K. & Zubenko, Stepan & Konovalov, Serhii. (2018). Transesterification of rapeseed oil by butanol over alkaline catalysts. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 125-130.
113. Jha M. K. Gupta A. K., Kumar V. Kinetics of transesterification on *Jatropha curcas* oil to biodiesel fuel. The world congress on engineering and computer science 2007: proceedings of congress, 24-26 Oct. 2007. San Francisco, 2007. 99-102. (Eng.)
114. Nimcevic, D., Puntigam, R., Wörgetter, M., & Gapes, J. R. (2000). Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(3), 275-280.

ДОДАТОК А

ЗАТВЕРДЖУЮ



АКТ

про виготовлення дослідної партії етилових естерів ненасичених жирних кислот на основі технічного етанолу та соняшникової олії

с. Ямниця, Тисменицький р-н,
Івано-Франківська обл

«27» жовтня 2019 р.

Комісією в складі:

від ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» – заступника головного інженера Галука М.М., начальника цеху – Королика В.Я., начальника централізованої лабораторії – Королик Н.І.

від НУ «Львівська політехніка» – професора кафедри технології органічних продуктів, д.т.н. Мельника С.Р., доцента кафедри технології органічних продуктів, к.т.н. Мельника Ю.Р., аспіранта кафедри технології органічних продуктів Старчевського Р.О.

складено даний акт у тому, що за період з «07» жовтня до «18» жовтня 2019 р. на дослідно-промисловій установці ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» за умовами процесу, запропонованими працівниками кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» професором Мельником С.Р., доцентом Мельником Ю.Р. та аспірантом Старчевським Р.О., на підприємстві виготовлено дослідну партію етилових естерів ненасичених жирних кислот на основі технічного етанолу та соняшникової олії з використанням каталізатора оксиду цинку.

Естери синтезували в реакторі об'ємом 100 л, куди завантажували 61,8 л (56,9 кг) соняшникової олії, 22,5 л (17,8 кг) етанолу та 0,19 кг каталізатора – оксиду цинку. Реакцію здійснювали при 75 °С. Тривалість реакції становила 150 хв. Конверсія олії, досягнута за вказаний час, становила 99,1 %.

По завершенні реакції від реакційної суміші на нутч-фільтрі було відділено каталізатор, а фільтрат передано в ємність об'ємом 160 л з мішалкою, куди додано 50 л холодної водопровідної води. Після перемішування протягом 30 хв і відстоювання водний шар декантовано від органічного шару. До органічного

шару повторно додано 50 л води для промивання. Після декантації вміст етанолу в органічному шарі становив 0,18 мас. %.

Вихід етилових естерів ненасичених жирних кислот по завершенні всіх технологічних операцій становив 96,9 %. Маса одержаного продукту становила 60,47 кг.

Результати синтезу етилових естерів ненасичених жирних кислот наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Технологічні показники процесу одержання етилових естерів ненасичених жирних кислот. Температура – 75 °С, вміст каталізатора – 0,25 мас. %, тривалість реакції – 150 хв.

Завантаження, кг		Конверсія ТГ, %	Вихід етилових естерів ненасичених жирних кислот, %	Маса етилових естерів ненасичених жирних кислот, кг	Втрати, кг	Втрати, %
Соняшникова олія	Етанол					
56,90	17,80	99,1	96,9	60,47	1,93	3,1

Визначені фізико-хімічні властивості етилових естерів ненасичених жирних кислот порівняно з відповідними показниками їх метилових естерів (табл. 2).

Таблиця 2 – Фізико-хімічні показники етилових і метилових естерів ненасичених жирних кислот

Показник	Етилові естери ненасичених жирних кислот	ДСТУ 6081:2009 Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги
Вміст естерів, мас. %	99,0	96,5
Густина при 15 °С, кг/м ³	891	860–900
Кінематична в'язкість при 40 °С, мм/с	4,7	3,5–5,0
Температура спалаху у закритому тиглі, не менше ніж, °С	Не визначали	120
Кислотне число, не більше ніж, мг КОН/г	0,4	0,50
Вміст етанолу/метанолу, не більше ніж, мас. %	0,18	0,2

Комісія констатує, що:

1) запропоновані працівниками кафедри технології органічних продуктів НУ «Львівська політехніка» професором Мельником С.Р., доцентом Мельником Ю.Р. та аспірантом Старчевським Р.О. умови процесу трансестерифікації з

використанням каталізатора оксиду цинку дозволяють одержати етилові естери ненасичених жирних кислот з високим виходом цільового продукту;

2) одержані етилові естери ненасичених жирних кислот за своїми фізичними властивостями практично відповідають вимогам ДСТУ 6081:2009 до біодизельного палива і можуть бути використані як його замітник;

3) розроблена методика передана ПАТ «Завод тонкого органічного синтезу «Барва» для розробки технічної документації на виробництво етилових естерів ненасичених жирних кислот.

Заступник головного інженера


Галюк М.М.

Начальник централізованої лабораторії


Королик Н.І.

Начальник цеху


Королик В.Я.


Проф., д.т.н.


Мельник С.Р.

Доц., к.т.н.


Мельник Ю.Р.

Аспірант


Старчевський Р.О.

ДОДАТОК Б



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор

Національного університету

«Львівська політехніка»

Давидчак О.Р.

« 10 » лютого 2021 р.

АКТ

про впровадження у навчальний процес

результатів дисертаційної роботи Старчевського Р.О.

«Трансестерифікація тригліцеридів у присутності гетерогенних каталізаторів»

Комісія в складі голови науково-методичної ради Інституту хімії і хімічних технологій д.т.н., проф. Атаманюка В.М., членів науково-методичної ради Інституту хімії і хімічних технологій д.т.н., проф. Дзіняка Б.О., д.т.н., проф. Гринишина О.Б., завідувача кафедри технології органічних продуктів, д.х.н., проф. Піха З.Г. склала акт про те, що результати дисертаційної роботи Старчевського В.О. «Трансестерифікація тригліцеридів у присутності гетерогенних каталізаторів» на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», зокрема результати визначення закономірностей процесу трансестерифікації тригліцеридів рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами та естерифікації олеїнової кислоти бутан-1-олом впроваджені в навчальний процес на кафедрі технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка» і використовуються для проведення лабораторних занять з дисципліни «Промислова органічна хімія» для студентів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія».

Голова науково-методичної ради

Інституту хімії та хімічних технологій, проф.

В.М. Атаманюк

Члени комісії:

зав. кафедри ТОП, проф.

д.т.н., проф.

д.т.н., проф.

З.Г. Піх

Б.О. Дзіняк

О.Б. Гринишин

ДОДАТОК В
СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ
ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

1. Мельник, Ю. Р. Трансестерифікація тригліцеридів етанолом у присутності оксидів металів / Ю. Р. Мельник, Р. О. Старчевський, С. Р. Мельник // Вісник НТУ «ХП», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХП». – 2019. – № 5 (1330). – С. 132-138. [DOI: 10.20998/2413-4295.2019.05.17](https://doi.org/10.20998/2413-4295.2019.05.17).
2. Melnyk, Y., Starchevskiy, R., & Melnyk, S. (2019). Transesterification of sunflower oil triglycerides by 1-butanol in the presence of d-metal oxides. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 4, 95-100. [DOI: 10.32434/0321-4095-2019-125-4-95-100](https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-125-4-95-100).
3. Melnyk, Y., Starchevskiy, R., & Melnyk, S. (2020). Technological Aspects of Vegetable Oils Transesterification with Ethanol in the Presence of Metal Oxides. *Kemija u Indusriji*, 69(7-8), 365-370. <https://doi.org/10.15255/KUI.2019.059>.
4. Кінетичні та технологічні аспекти одержання бутилолеату в присутності оксидів металів / С. Р. Мельник, Р. О. Старчевський, Ю. Р. Мельник, О. Е. Оржеховська, Г. Я. Магорівська. Вісник Національного технічного університету "ХП". Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. 2020. № 4 (6). С. 114–121. [DOI: 10.20998/2413-4295.2020.04.17](https://doi.org/10.20998/2413-4295.2020.04.17).
5. Старчевський Р. О. Закономірності трансестерифікації соняшникової олії бутан-1-олом у присутності гетерогенних каталізаторів / Р. О. Старчевський, Ю. Р. Мельник, С. Р. Мельник // *Тези доповідей* на Міжнародній науково-практичній конференції: «Інноваційні погляди у майбутнє '2018» (Одеса, 2018 р.).
6. Одержання н-бутилових естерів вищих жирних кислот у присутності оксидів металів / Старчевський Р.О., Оржеховська О.Е., Мельник Ю.Р.,

- Мельник С.Р. // *Тези доповідей* на XXII міжнародній науково-технічній конференції „Технологія – 2019” (м. Сєвєродонецьк, 2019 р.).
7. Старчевський Р. О., Мельник Ю. Р., Мельник С. Р. Трансестерифікація тригліцеридів етанолом у присутності гетерогенних каталізаторів // *Тези доповідей* на IX Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, 2019 р.).
 8. Трансестерифікація рослинних олій нижчими аліфатичними спиртами в присутності оксидів металів / Мельник Ю. Р., Терін А. А., Старчевський Р. О., Мельник С. Р. // *Тези доповідей* на Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології в науці та освіті», (м.Сєвєродонецьк, 2020 р.).

ДОДАТОК Г

УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 142112

СПОСІБ ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЇ РОСЛИННИХ ОЛІЙ
АЛІФАТИЧНИМИ СПИРТАМИ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі **12.05.2020**.

Заступник Міністра розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України

Д.О. Романович



(11) **142112**

(19) **UA**

(51) МПК
C07C 67/02 (2006.01)
B01J 8/10 (2006.01)

(21) Номер заявки: **u 2019 12179**

(22) Дата подання заявки: **23.12.2019**

(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **12.05.2020**

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **12.05.2020, Бюл. № 9**

(72) Винахідники:
Мельник Юрій Романович, UA,
Старчевський Роман Олегович, UA,
Мельник Степан Романович, UA

(73) Власник:
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА",
вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, 79013, UA

(54) Назва корисної моделі:

СПОСІБ ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЇ РОСЛИННИХ ОЛІЙ АЛІФАТИЧНИМИ СПИРТАМИ

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб трансестерифікації рослинних олій аліфатичними спиртами, у якому реакцію взаємодії рослинних олій зі спиртами проводять в присутності каталізаторів оксидів цинку та нікелю (II), який відрізняється тим, що для проведення реакції трансестерифікації використовують спирти - етанол, пропан-1-ол та бутан-1-ол, а як каталізатор використовують оксид металу у формі дрібнодисперсного порошку, причому додатково використовують оксиди феруму (II), купруму (II) та мангану (II), процес проводять протягом 150 хв. при температурі реакційної суміші 75-110 °С.